



**Kemian tekniikan korkeakoulu**

**Master's Programme in Chemical, Biochemical and Materials Engineering**

**Jere Partinen**

**KONVERTOINNIN JA ANODIUUNIEN OPTIMOINTI ALKUAINELAJAUMIEN SUHTEEN**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 22.07.2019**

**Valvoja**

**Professori Ari Jokilaakso**

**Ohjaaja**

**Diplomi-insinööri Visa Saari**

**Diplomi-insinööri Lassi Klemettinen**

---

**Tekijä** Jere Partinen

---

**Työn nimi** Konvertoinnin ja anodiunien optimointi alkuainejakaumien suhteen

---

**Koulutusohjelma** Kemian, biokemian ja materiaalitekniikan maisteriohjelma

---

**Pääaine** Sustainable Metals Processing

---

**Työn valvoja** Ari Jokilaakso

---

**Työn ohjaajat/Työn tarkastajat** Lassi Klemettinen, Visa Saari

---

**Päivämäärä** 22.07.2019

**Sivumäärä** 100+15

**Kieli** suomi

---

### Tiivistelmä

Rikasteiden epäpuhtauspitoisuudet kasvavat jatkuvasti, minkä vuoksi sulattojen täytyy etsiä keinoja estää epäpuhtauksien päätyminen tuotteeseen ja vähentää haitallisten alkuaineiden prosessille aiheuttamia haittoja. Epäpuhtauksia on mahdollista vähentää muuttamalla prosessiparametreja siten, että haitalliset aineet päätyvät kuonaan, jonka mukana ne saadaan poistettua prosessista. Epäpuhtauksien määrää voidaan siis vähentää kaikissa kuonaa sisältävissä prosessin vaiheissa, jotka ovat liekkisulatus, konvertointi ja anodiuniprosessi.

Tässä diplomityössä tutkittiin eri alkuaineiden jakautumiskäyttäytymistä hapetusajan suhteen kuparinvalmistuksen konvertointiprosessin rikkaaksipuhallusvaiheessa ja anodiuniprosessin hapetusvaiheessa. Kummassakin prosessissa tarkasteltava systeemi koostuu kaasufaasista, kuonafaasista ja kuparifaasista. Tarkasteltavat alkuaineet olivat nikkeli, koboltti, sinkki, arseeni, antimoni, seleeni, lyijy ja vismutti. Tutkituista aineista arseenin, antimonin, seleenin ja vismutin jakautuminen kuonafaasiin tehostui rikkaaksipuhallusvaiheen pidentyessä, ja samalla kuparitappiot kuonaan lisääntyivät. Koboltin ja sinkin pitoisuudet konvertointiprosessin raakakuparissa olivat lähes jokaisessa koepisteessä alle määrittärajän, joten niiden jakautumista ei pystytty arvioimaan tarkasti.

Anodiunin hapetusvaiheesta saatujen tulosten perusteella nikkeliä ja lyijyä päätyy enemmän kuonaan panoksen hapetusasteen kasvaessa. Antimonin puolestaan havaittiin jakautuvan hapetusasteen kasvaessa enemmän kuparifaasiin. Muiden alkuaineiden jakautumiseen panoksen hapetusastella ei näytä olevan vaikutusta. Monet seikat tuloksissa viittaavat myös siihen, että anodiuniin päätyy raakakuparin seassa myös huomattava määrä konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa muodostuvaa loppukuonaa, joka vaikuttaa merkittävästi anodiunissa olevien alkuaineiden pitoisuuksiin.

Kokeiden aikana otetuista näytteistä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tehtyjen analyysien perusteella nikkeli esiintyy jäähtyneissä kuonissa pääosin nikkeliferriitinä. Lyijy sitoutuu enimmäkseen piidioksidipitoisiin faaseihin, ja sinkkiä puolestaan löydettiin sekä rautapitoisista että piidioksidipitoisista faaseista. Kupari on enimmäkseen muista faaseista erillisenä kuparioksidina ja kuparipisaroina, ja sitä esiintyy jonkin verran myös muissa kuonan faaseissa nikkeliferriittiä lukuun ottamatta. Lisäksi kuonan seassa olevien kuparipisaroiden oksidisulkeumissa on suuria pitoisuuksia seleeniä, arseenia, antimonin ja vismuttia, mutta muuten näiden aineiden pitoisuudet kuonassa ovat hyvin pieniä.

---

**Avainsanat** Kuparin konvertointi, Rikkaaksipuhallus, Anodiuni, Alkuaineiden jakautuminen, Kuonien mikrorakenne

---

---

**Author** Jere Partinen

---

**Title of thesis** Optimization of copper converting and anode furnace practices based on the distribution of elements

---

**Degree programme** Master's Programme in Chemical, Biochemical and Materials Engineering

---

**Major** Sustainable Metals Processing

---

**Thesis supervisor** Ari Jokilaakso

---

**Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s)** Lassi Klemettinen, Visa Saari

---

**Date** 22.07.2019

**Number of pages** 100+15

**Language** finnish

---

### Abstract

Impurity levels of concentrates are continuously increasing. Therefore, smelters must find new measures to prevent impurities from entering the product and reduce the negative impact these elements have on the process. By changing process parameters, the distribution of impurities into the slag phase can be made more efficient, which enables their disposal with the slag. Consequently, elimination of impurities can be achieved in all slag-containing process steps, specifically flash smelting, converting, and fire refining.

In this master's thesis, the distribution behavior of different elements was studied as a function of oxidation time in the copper blow stage of copper converting, and in the oxidation stage of fire refining. The observed system in both process steps consists of a gas phase, a slag phase, and a metallic copper phase. The investigated elements were nickel, cobalt, zinc, arsenic, antimony, selenium, lead, and bismuth. Of the examined elements, arsenic, antimony, selenium, and bismuth distributed more into the slag phase as the copper blow stage was extended. Increasing the copper blow time also caused more copper to be lost into the slag. The concentrations of cobalt and zinc were below the detection limit in almost every blister copper sample, and therefore the distribution behavior of these elements could not be accurately evaluated.

The results obtained from the fire refining process indicate that more nickel and lead are transferred to the slag phase as the oxidation level of the melt increases whereas antimony was observed to favor the copper phase in the same conditions. The oxidation level of the melt does not seem to affect the distribution of the other elements under investigation. In addition, the results indicate that a significant amount of end slag formed in the copper blow stage is transported into the fire refining furnace among blister copper, which affects the element concentrations in the fire refining furnace.

The scanning electron microscopy analyses performed on the samples taken during the experimental period of the work show that nickel is present in solidified slags largely as nickel ferrite. Lead distributes for the most part to silicon dioxide-rich phases, and zinc was observed in iron-rich phases as well as in silicon dioxide-rich phases. Most of the copper is found in separate copper oxide phases and copper droplets. Some copper is also present in all the other phases of the slag apart from nickel ferrite. High concentrations of selenium, arsenic, antimony, and bismuth were found from oxide inclusions within copper droplets trapped inside the slag. However, the concentrations of these elements in other phases of the slag are very low.

---

**Keywords** converting of copper, copper blow, fire refining furnace, distribution of elements, microstructure of slags

---

## **Esipuhe**

Tämän diplomityön on tilannut ja rahoittanut Boliden Harjavalta. Työ on tehty Aalto-yliopiston kemian tekniikan korkeakoulun metallurgian tutkimusryhmässä 7.1.2019–22.7.2019 välisenä aikana. Työn kokeellisen osuuden näytteenottokampanja tehtiin Boliden Harjavallan sulatolla aikavälillä 28.1.2019–5.2.2019. Työn valvojana toimi professori Ari Jokilaakso, ja ohjaajina toimivat diplomi-insinöörit Visa Saari ja Lassi Klemettinen.

Ollessani kesällä 2016 kesätöissä Boliden Harjavallan sulatolla tutkimus- ja kehityspäällikkö Petri Latostenmaa pyysi minut puheilleen. Juttelimme opinnoistani, tulevien kesien mahdollisista kesätöistä sekä tuolloin vielä kaukaiselta tuntuvasta diplomityöstä. Kaksi seuraavaa kesää olin töissä yhtiön tutkimus- ja kehitysryhmässä, ja syksyllä 2018 varmistui, että Boliden Harjavallalla olisi minulle sopiva diplomityöaihe. Ja tässä sitä nyt ollaan.

Haluan kiittää työn ohjaajia arvokkaasta tuesta ja kommentteista, joita sain heiltä työn etenemisen aikana. Kiitokset lisäksi diplomi-insinööri Miikka Marjakoskelle, joka töidensä ja toisen diplomityön ohjaamisen ohella ehti antaa kommentteja myös omasta työstäni. Kiitos myös työkavereille Boliden Harjavallassa mukavista kesätyömuistoista sekä avusta näytteenottokampanjan aikana. Suuri kiitos kuuluu tietenkin myös perheelle ja ystäville tuesta niin hyvinä kuin vähän huonompinkin aikoina. Lisäksi haluan erityisesti kiittää pitkäaikaista kämppäkaveriani Joonas Tammelaä koko opiskeluajan läpi kestäneestä ystävydestä sekä vuosien varrella syntyneistä lukemattomista sisäpiirivitseistä.

Jere Partinen

Espoossa 22.7.2019

## Sisällys

1.	Johdanto .....	1
2.	Boliden Harjavallan kuparinvalmistusprosessi .....	3
2.1	Rikasteen esikäsittely ja kuivaus .....	4
2.2	Liekkisulatus .....	4
2.3	Peirce-Smith -konvertointi .....	9
2.3.1	Kuonapuhallusvaihe.....	11
2.3.2	Rikkaaksipuhallusvaihe .....	13
2.3.3	Puhallusvaiheiden lopetuspisteiden määrittäminen.....	15
2.4	Anodiuniprosessi.....	16
2.4.1	Hapetusvaihe .....	18
2.4.2	Pelkistysvaihe.....	20
2.5	Anodivalimo .....	22
3.	Jakautumiskertoimet .....	23
3.1	Koboltti.....	24
3.2	Lyijy.....	24
3.3	Sinkki .....	26
3.4	Seleeni .....	29
3.5	Arseeni .....	32
3.6	Antimoni.....	33
3.7	Vismutti .....	35
4	Nikkeli kuparin tuotantoprosessissa.....	37
4.1	Nikkelin jakautuminen .....	38
4.2	Konvertoinnin ja anodiunin nikkelitase .....	40
5	Kokeiden suunnittelu ja toteutus .....	42

5.1	Koesuunnitelma .....	42
5.2	Näytteenotto.....	43
5.2.1	Näytteenotto konverttereilta .....	43
5.2.2	Näytteenotto anodiuneilta .....	44
5.3	ICP-OES.....	44
5.4	SEM-EDS.....	46
5.5	Muut analysointimenetelmät .....	49
6	Tulokset.....	50
6.1	Kemiallisten analyysien tulokset.....	50
6.2	SEM-analyysin tulokset .....	55
7	Tulosten käsittely.....	60
7.1	Analyysituloksista lasketut taseet nikkelille ja lyijylle.....	60
7.2	Jakautumiskertoimet konvertoinnin rikkaaksipuhalluksessa .....	69
7.3	Jakautumiskertoimet anodiunun hapetusvaiheessa .....	73
7.4	Anodiunikuonan nikkelpitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä.....	76
7.5	Kuonanäytteiden mikrorakenne .....	81
7.6	Virhelähteitä.....	89
8	Johtopäätökset .....	91
9	Jatkotoimenpiteet.....	93
	Lähteet .....	94
	LIITE 1. Jakautumiskertoimet prosesseissa.....	101
	LIITE 2. Loppukuonanäytteiden SEM-kuvat.....	102
	LIITE 3. Anodiunikuonanäytteiden SEM-kuvat .....	105
	LIITE 4. Konvertteripanosten kivianalyysit.....	110
	LIITE 5. Konvertterien panostukset.....	111

LIITE 6. Koepisteiden anodiunien dataa .....	115
--	-----

## 1. Johdanto

Rikkaiden kupariesiintymien ehtymisen seurauksena kuparia joudutaan louhimaan yhä köyhemmistä ja epäpuhtaammista esiintymistä. Tämän seurauksena kuparisulatot joutuvat sopeutumaan yhä enemmän epäpuhtauksia sisältävien rikasteiden aiheuttamiin haasteisiin. Alkuaineiden käyttäytymisen ymmärtäminen kuparinvalmistusprosessin eri vaiheissa on tärkeää, ja parhaimmillaan osa kuparille haitallisista aineista onkin mahdollista eristää prosessista rahanarvoisiksi tuotteiksi.

Suomessa kuparia valmistaa Boliden Harjavalta. Se on Satakunnassa sijaitseva metalliteollisuusyhtiö, jolla on tuotantolaitokset Harjavallassa ja Porissa. Boliden Harjavalta on osa ruotsalaista Boliden-konsernia, joka harjoittaa kaivos- ja sulattotoimintaa pohjoismaissa ja Irlannissa. Bolidenilla on Suomessa Harjavallan ja Porin tuotantolaitosten lisäksi sinkkisulatto Kokkolassa sekä kaivokset Kevitsassa ja Kylylahdessa.

Boliden Harjavallan sulatto sijaitsee Harjavallan Suurteollisuuspuistossa, jossa valmistetaan kuparirikasteista kuparianodeja ja nikkelikasteista nikkelikiveä. Kuparianodit käsitellään Porin Kupariteollisuuspuistossa sijaitsevalla elektrolyysilaitoksella, jonka lopputuotteena saadaan erittäin puhdasta katodikuparia. Nikkelikivi myydään sellaisenaan asiakkaille. Kuparin ja nikkelikiven ohella yhtiön päätuotteita ovat myös elektrolyysiprosessissa talteen otettavat kulta ja hopea, joiden lisäksi yhtiö tuottaa sulatolla syntyvästä rikkidioksidikaasusta sivutuotteena rikkihappoa. Vuonna 2018 Boliden Harjavalta tuotti 139 000 tonnia kuparia, 31 000 tonnia nikkeliä, 3 000 kg kultaa sekä 73 000 kg hopeaa, joiden lisäksi sivutuotteena valmistettiin 671 000 tonnia rikkihappoa [1].

Tässä diplomityössä tutkitaan kuparirikasteissa olevien arvometallien ja epäpuhtausalkuaineiden jakautumista eri faasien välillä kuparin konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa ja anodiuniprosessin hapetusvaiheessa. Tutkimuksen pääpainona on alkuaineiden jakautumiskäyttäytymisen määrittäminen prosessivaiheiden hapetus-



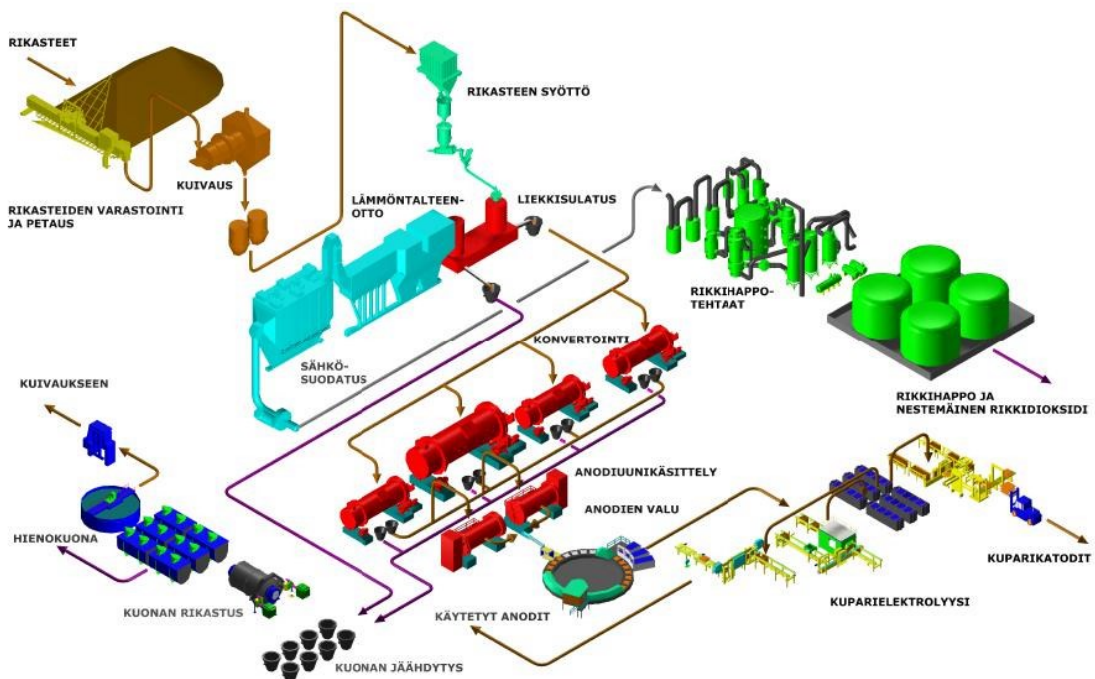
teen muuttuessa. Kummassakin prosessissa tarkastellaan kaasufaasin, rautasilikaattisen kuonafaasin ja kuparipitoisen faasin muodostamaa systeemiä. Lisäksi työssä selvitetään rikkaaksupuhalluksessa muodostuvan loppukuonan vaikutusta anodiuuniin päätyvien alkuaineiden määriin. Työn tarkoituksena on selvittää, pystytäänkö konvertoinnin ja anodiuuniprosessin operointia muuttamalla vaikuttamaan kuparille haitallisiin alkuaineisiin niin, että ne saataisiin jakautumaan voimakkaammin kuonaan. Työssä pyritään myös selvittämään, olisiko mahdollista vähentää epäpuhtauksien kiertoa konvertterien ja anodiuunien välillä. Lisäksi tutkitaan, missä faaseissa ja missä pitoisuuksissa eri alkuaineet esiintyvät jäähtyneissä konvertoinnin loppukuonissa ja anodiuunikuonissa.

Työn kirjallisuusosassa käsitellään Boliden Harjavallassa käytettävää kuparinvalmistusprosessia pääpainon ollessa kuparin konvertointi- ja anodiuuniprosesseissa. Prosessien operoinnin lisäksi käydään läpi niissä tapahtuvaan hapetusasteen nousuun liittyvää termodynamiikkaa sekä kuonan roolia alkuaineiden jakautumisessa. Kirjallisuusosassa käsitellään myös tutkittujen alkuaineiden jakautumista tieteellisten julkaisujen perusteella. Boliden Harjavallan kannalta työssä tutkituista alkuaineista nikeli on erityisen kiinnostava, ja siksi sitä käsitellään vielä erikseen omassa luvussaan.

Työn kokeellisessa osuudessa kuvaillaan ensin näytteenottokampanjan aikana suoritettut kokeet ja näytteiden analysoinnissa käytetyt menetelmät. Seuraavaksi näytetään analyyseista saadut tulokset ja niiden käsittely tärkeimpien parametrien mukaan. Lopuksi esitellään tuloksista tehdyt johtopäätökset ja niiden perusteella yhtiölle suositellut jatkotoimenpiteet.

## 2. Boliden Harjavallan kuparinvalmistusprosessi

Tässä luvussa käsitellään Boliden Harjavallassa käytettävää kuparin valmistusprosessia. Ensin käydään lyhyesti läpi rikasteiden esikäsittely ja kuivaus, minkä jälkeen siirrytään itse pyrometallurgisiin prosesseihin, joihin kuuluvat kuparin liekkisulatus, konvertointi ja puhdistus anodiunissa. Lopuksi käsitellään lyhyesti myös anodivalimon toiminta. Boliden Harjavallan kuparinvalmistuksen prosessikaavio on esitetty kuvassa 1.



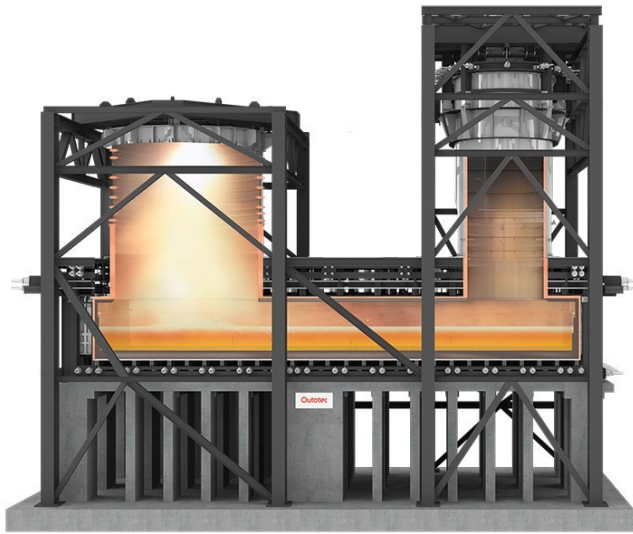
Kuva 1. Boliden Harjavallan kuparinvalmistuksen prosessikaavio [2], muokattu.

## 2.1 Rikasteen esikäsittely ja kuivaus

Rikastevarastossa rikasteista muodostetaan peti kasaamalla eri rikasteita kerroksittain. Peti puretaan pystysuorina ”viipaleina”. Näin rikasteista saadaan muodostettua tasalaatuinen rikasteseos. Rikastevarastolta tulevan rikasteseoksen kosteuspitoisuus on 6–14 %. Rikaste on sellaisenaan liian kosteaa käsiteltäväksi liekkisulatusuunissa, joten se täytyy kuivata ennen sulatusta. Rikasteseos kuivataan höyrytoimisessa kuivaimessa, jonka lämpö saadaan liekkisulatusuunin lämmöntalteenottokattilan höyrystä. Kuivauksessa rikasteen kosteuspitoisuus lasketaan tasolle 0,3 %. Kosteuspitoisuuden hallinta on tärkeää, koska liian kostea rikaste ei reagoi kunnolla reaktiokuilussa, ja lisää myös veden haihtumiseen kuluva energiaa. Liian matala kosteuspitoisuus puolestaan lisää rikasteen hallitsemattoman virtaamisen riskiä liekkisulatusuunin syöttölaitteistossa. Kuivauksen jälkeen rikasteseos kuljetetaan välivarasto-siiloihin, joista se siirretään pneumaattisilla kuljettimilla liekkisulatusuunin yläpuolella sijaitsevaan kuivarikastesiiloon.

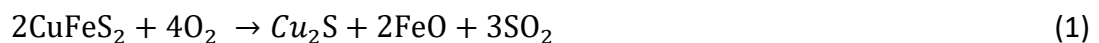
## 2.2 Liekkisulatus

Rikasteseos sulatetaan liekkisulatusuunissa, jonka periaatepiirros on esitetty kuvassa 2. Kuivattu syöttöseos syötetään uuniin massan muutokseen perustuvan *loss-in-weight* -syöttölaitteiston avulla. Laitteessa on vaaka, joka mittaa syöttösiilon massan muutosta ja säättää mittauksen perusteella syöttöruuvien pyörimisnopeutta. Näin syöttö liekkisulatusuuniin saadaan pidettyä mahdollisimman tasaisena. Rikaste syötetään syöttöruuvien läpi ilmaränniin, jota pitkin se kulkeutuu edelleen uunin rikastepolttimeen.



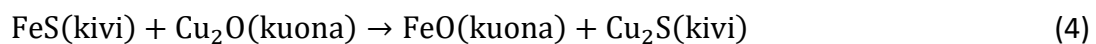
Kuva 2. Liekkisulatusuunin periaatepiirros. Kuvassa uunin vasemmassa reunassa on reaktiokuilu ja oikeassa nousukuilu. [3]

Rikastepoltin levittää syötteen tasaiseksi suspensioksi reaktiokuiluun, jossa rikastepartikkelit pudotessaan reagoivat happirikastetun prosessi-ilman hapen kanssa muodostaen oksidi- ja sulfidipisaroita, jotka putoavat sulan keräys- ja laskeutustilana toimivan alauunin pohjalle. Rikasteseos koostuu pääosin kalkopyriitistä ( $\text{CuFeS}_2$ ), kalkosiitista ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ja pyriitistä ( $\text{FeS}_2$ ), joiden hapettumisreaktiot on esitetty yhtälöissä (1)–(3). Rikin ja raudan hapettumisreaktiot ovat eksotermisia ja tuottavat lähes kaiken prosessin tarvitseman lämpöenergian. Kuten yhtälössä (2) on esitetty, myös osa rikasteen sisältämästä kuparista hapettuu oksidiksi. [4, s. 73]



Rikasteen lisäksi syöttöseoksessa on myös hiekkaa, joka muodostaa prosessissa syntyneiden raudan oksidien kanssa kuonafaasin. Hiekan piidioksidi alentaa kuonan sulamispistettä, mikä vähentää kuonan sulana pitämiseen vaadittavan lämmön tarvetta. Tarvittaessa lisää lämpöä prosessiin saadaan tuotettua rikastepolttimen keskellä olevalla öljypolttimella sekä alauunin alueelle asennetuilla öljypolttimilla.

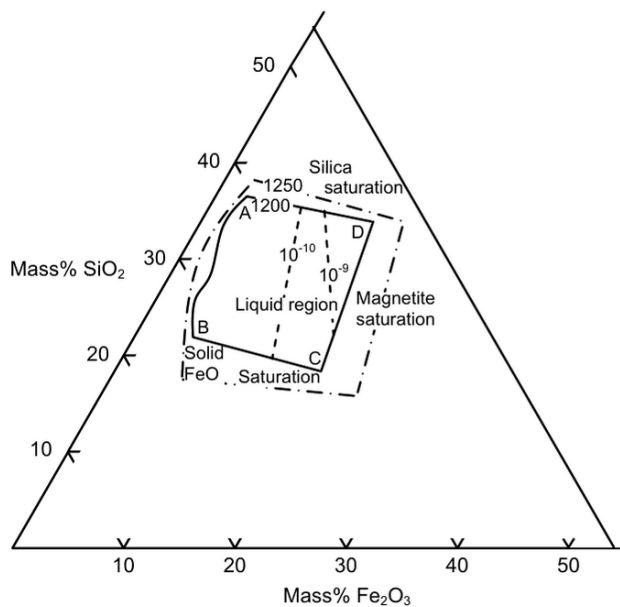
Alauunissa painavat sulfidipisarat vajoavat pohjalle muodostaen kivifaasin, jonka pinnalle kevyempi kuonafaasi levittyy. Kivi- ja kuonafaasi ovat toisiinsa liukenemattomia, mutta ne voivat sekoittua keskenään. Tällöin kuonaan päättyy kivipisaroita, joiden laskeutuminen takaisin kiveen on hidasta [4, s. 83]. Alauunissa kiven ja kuonan välillä tapahtuu hapetus–pelkistysreaktioita, joissa kiven rautasulfidi ja kuonan kuparioksidi reagoivat keskenään yhtälön (4) mukaisesti [4, s. 82].



Kuonan tehtävä kuparinvalmistusprosesseissa on sitoa itseensä prosesseissa muodostuvat epäpuhtaudet. Hiekan sisältämä piidioksidi muodostaa kivifaasin pinnalle kuonakerroksen, johon oksidiset epäpuhtaudet liukenevat. Kuona koostuu pääosin raudan kahden- ja kolmenarvoisista oksideista ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sekä piidioksidista ( $\text{SiO}_2$ ). Jähmettyessään tällainen kuona muodostaa fajaliittia ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ), ja tästä syystä siitä käytetään usein nimitystä fajaliittinen kuona. Lisäksi kuonassa oleva 3-arvoinen rauta reagoi hitaasti jäähdytettäessä 2-arvoisen raudan kanssa muodostaen kiinteää magnetiittia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) yhtälön (5) mukaisesti. [4]



Edellä mainittujen komponenttien lisäksi kuona sisältää jonkin verran hiekan seassa olleiden kevyiden metallien oksideja, kuten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja  $\text{CaO}$ , sekä muita prosessissa haperettuneita epäpuhtauksia. Rautasilikaattista kuonaa kuvaavan  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  -systemin faasidiagrammi on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Kuonasysteemin  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sulamisalue koostumuksen suhteen lämpötiloissa 1200 °C ja 1250 °C. [4, s. 78]

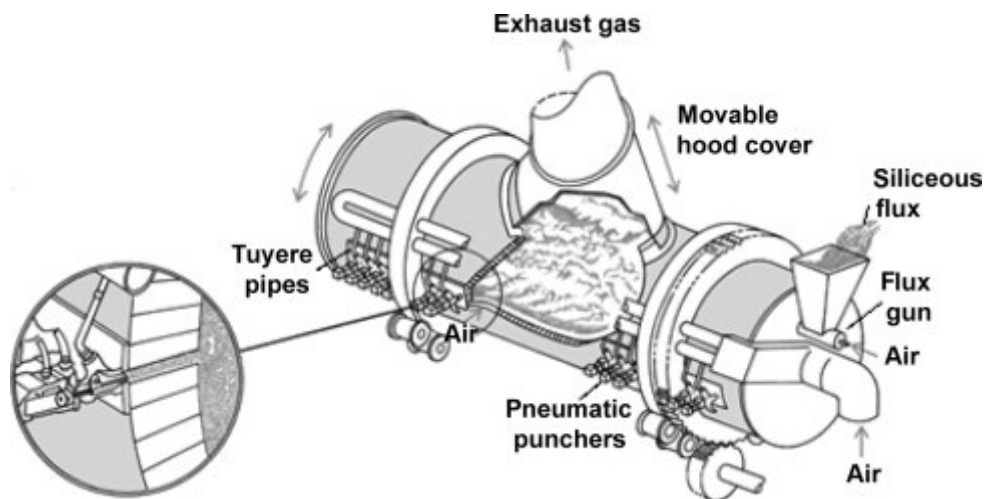
Kuonan sisältämät  $\text{SiO}_2$ -molekyylit polymeroituvat sulaprosesseissa ja muodostavat pitkiä molekyyliketjuja, jotka aiheuttavat kuonaan korkean viskositeetin. Korkea viskositeetti hidastaa kivipisaroiden laskeutumista kuonafaasin läpi ja lisää näin kuparitappioita kuonaan. [4] Jotkin metallioksidit kuten  $\text{CaO}$  ja  $\text{FeO}$  hajottavat silikaattisen kuonan polymeeriketjuja ja laskevat kuonan viskositeettia [5]. Vieläkin tehokkaammin sidoksia hajottavat  $\text{Na}_2\text{O}$  ja  $\text{CaF}_2$ , joiden vähäinenkin lisäys voi laskea kuonan viskositeettia jopa 50 %. [6]



kuona käsitellään kuonarikastamolla, josta saatava kuonarikaste kuljetetaan kuivamoon ja edelleen syöttöseoksen seassa takaisin prosessiin. Kivi ( $\approx 65\%$  Cu) lasketaan hallipatoihin, joissa se siirretään nosturilla Peirce–Smith -konverttereihin.

### 2.3 Peirce-Smith -konvertointi

Harjavallassa on käytössä neljä Peirce–Smith (PS)-konverttertia. Näistä kolme on keskenään samankokoisia 110 tonnin panoskoolla ja yksi isompi 160–200 tonnin panoskoolla. Konverttereista kolme on kuumana yhtä aikaa, ja neljäs on muuraushuollossa. Kuumana olevista konverttereista yksi on kuonapuhallusvaiheessa, toinen rikkaaksi puhallusvaiheessa, ja kolmas odottaa tyhjennys- tai panostusvaiheessa. Konvertterien käyttöjakso on hieman yli 2 kuukautta, joiden jälkeen muuraus uusitaan. PS-konvertteri on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Blisterikuparin valmistuksessa käytettävä Peirce–Smith -konvertteri. [5, s. 594]

PS-konvertteri on sylinterin muotoinen uuni, jota on mahdollista kääntää akselinsa ympäri. Kuparikivi panostetaan konvertteriin nosturilla sen pitkällä sivulla olevan panostusaukon kautta. Panostuksen jälkeen konvertteri käännetään puhallusasentoon,



jolloin sen panostusaukko asettuu huuvan alle poistokaasujen talteenottoa varten. Prosessi-ilma puhalletaan konvertterien pitkällä sivulla olevista hormeista sulan pinnan alapuolelle. [4, s. 127–137]

Peirce–Smith -konvertoinnissa kuparikivi konvertoidaan blisterikupariksi (raakakupari) kahdessa vaiheessa, jotka ovat kuonapuhallus ja rikkaaksipuhallus. Kummankin vaiheen hapetusreaktiot tuottavat kaiken prosessissa tarvittavan lämmön. Prosessissa syntyy lisäksi niin paljon ylimääräistä lämpöä, että konverttereita täytyy jäähdyttää lisäämällä niihin ”kylmiä” materiaaleja, eli kiinteitä kuparipitoisia jakeita, joiden sulattaminen sitoo itseensä ylimääräisen lämpöenergian. Kuonapuhallusvaiheessa voidaan käyttää jäähdykkeenä myös rautapitoista romua, mutta rikkaaksipuhallusvaiheessa jäähdykemateriaalien on oltava lähes puhdasta kuparia, kuten käytettyjä kuparianodeja.

PS-konvertoinnissa käytetään tyypillisesti samanlaista rautasilikaattikuonaa kuin liekkisulatuksessaakin. Konvertointikuonat sisältävät kuitenkin enemmän kiinteitä partikkeleita ja oksidisesti liuennutta kuparia. Liuenneen oksidisen kuparin pitoisuus konvertoinnin kuonassa on tyypillisesti noin 5 % [9, s. 371–378], minkä lisäksi kuona sisältää paljon mekaanisesti sekoittuneita kivipisaroita, jotka kasvattavat sen kuparipitoisuutta entisestään [10]. Konvertoinnin kuonien koostumus myös vaihtelee panoskohtaisesti paljon enemmän kuin liekkisulatuskunien [6].

Vaikka korkea kuparioksidipitoisuus lisääkin kuonan mukana menetettävän kuparin määrää, sillä on myös prosessin kannalta positiivisia vaikutuksia. Kuparioksidi parantaa magnetiitin liukoisuutta kuonaan, mikä puolestaan alentaa kuonan viskositeettia ja helpottaa näin prosessin ajamista. [7] Matalan viskositeetin saavuttamiseksi kuonan Fe/SiO<sub>2</sub> -suhde pyritään myös pitämään välillä 1,8–2,0 [11]. Näin saavutetaan juokseva kuona ilman magnetiitin erkautumisongelmia, jolloin kuonaan sekoittuneet kuparipisarot laskeutuvat kuonakerroksen läpi mahdollisimman tehokkaasti, ja kuparihäviöt vähenevät. Korkeammalla SiO<sub>2</sub> -pitoisuudella kuonan viskositeetti kasvaa, jolloin myös kuparihäviöt kuonaan kasvavat. [10]

Piidioksidihiekan sijasta konvertoinnissa on mahdollista käyttää kuonanmuodostajana myös kalkkia tai kalkkikiveä. Tällöin muodostuu kalsiumferriittinen kuona, joka liuottaa erityisen hyvin arseenia ja antimonia, mutta heikosti lyijyä. Kalsiumferriittisen kuonan viskositeetti on alempi kuin rautasilikaattisella kuonalla, koska se liuottaa paremmin magnetiittia, eikä se polymeroidu sulaprosesseissa. Lisäksi kuparin liukoisuus kalsiumferriittikuonaan on pienempi kuin rautasilikaattikuonaan, mikä vähentää kuparitappioita. Kalsiumferriittikuonaa käytetään erityisesti liekkikonvertoinnissa. Sen merkittävä haittapuoli rautasilikaattikuonaan verrattuna on kalkin ja kalkkikiven paljon kvartsihiekkaa korkeampi hinta. Lisäksi kalsiumferriittikuonat rapautuvat ja liukenevat jonkin verran veteen, minkä takia niiden läjittäminen on monimutkaisempaa kuin rautasilikaattikuonien. [10]

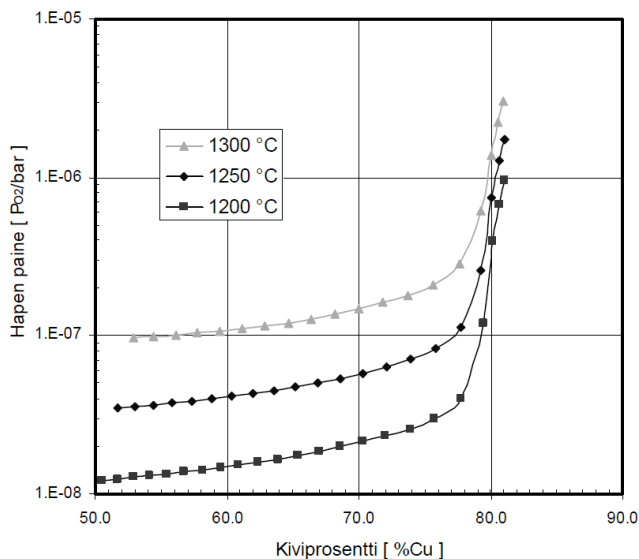
### 2.3.1 Kuonapuhallusvaihe

Tyhjän konvertterin pohjalle panostetaan koksia, elektroniikkaromua sekä mahdollisesti konvertoinnin loppukuonaa ja anodiunikuonaa. Tämän jälkeen panostetaan liekkisulatusuunin kiveä ja konvertterimallin laskema määrä hiekkaa, ja aloitetaan kuonapuhallusvaihe, jossa sulaan puhalletaan happirikastettua ilmaa (28 % O<sub>2</sub>). Kivessä oleva rautasulfidi reagoi hapen kanssa muodostaen kahdenarvoista rautaoksidia (FeO) sekä rikkidioksidia yhtälön (6) mukaisesti. Osa raudasta hapettuu kolmenarvoiseksi ja reagoi kahdenarvoisen raudan kanssa muodostaen magnetiittia (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), kuten luvussa 2.2 yhtälössä (5) esitettiin. FeO:n ja Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:n sulamispisteet ovat korkeat, joten kuonan sulamispisteen hallinta piidioksidihiekan avulla on tärkeää. [4, s. 127]



Kuparin konvertoinnissa operoidaan paljon liekkisulatusuunia matalammalla rikkidioksidin osapaineella  $\text{PSO}_2 = 0,1\text{--}0,2 \text{ atm}$  [12], mikä johtuu liekkisulatusuuniin verrattuna syötemateriaalin vähäisemmästä rikkipitoisuudesta ja prosessi-ilman matalammasta happirikastuksesta. Konvertoinnin kuonapuhallusvaiheessa hapen osapainetta kasvatetaan, jolloin siirrytään kuvan 4 Yazawa-diagrammissa oranssin nuolen mukaisesti ( $\text{PSO}_2 = 0,1 \text{ atm}$ ) kuvaajan pisteestä B vasemmalle kohti metallisen kuparin esiintymisalueetta.

Kuonapuhalluksen edetessä systeemin hapen osapaine kasvaa. Tämä tapahtuu aluksi hitaasti kiven kuparipitoisuuden ollessa alle 75 %, mutta hapetettaessa kiveä pidemmälle hapen osapaine alkaa kasvaa hyvin voimakkaasti (kuva 6). Korkea hapen osapaine voi johtaa magnetiitin erkautumiseen kuonasta, mikä puolestaan vaikeuttaa prosessin ajamista. [13] Prosessin ajamisen helpottamiseksi ensimmäisissä kuonapuhallusvaiheissa tulisi jättää jonkin verran rautaa kiveen ja hapettaa kaikki jäljellä oleva rauta vasta viimeisessä kuonapuhalluksessa.



Kuva 6. Hapen osapaine kiven kuparipitoisuuden funktiona eri lämpötiloissa. [13]

Kun kiven rautapitoisuus on laskenut riittävän matalaksi, puhallus on valmis. Yhden konvertteripanoksen aikana on useita kuonapuhalluksia, ja konvertterista kaadetaan

kuonaa joka puhalluksen jälkeen. Kaikkea kuonaa ei kuitenkaan kaadeta pois konvertterista, jotta ei tarpeettomasti kaadeta samalla kiveä. Konvertteriin jätetty kuona myös helpottaa seuraavan puhalluksen kuonan muodostumista. Kuonan kaadon jälkeen konvertteriin panostetaan lisää kiveä ja aloitetaan seuraava kuonapuhallus. [7,10] Kuonapuhallusvaiheen tuloksena saatua vähärautaista sulafaasia, jonka rikkipitoisuus on noin 19,6 %, ja kuparipitoisuus noin 80 % [14], kutsutaan muuttokiveksi (white metal). Viimeisen kuonapuhalluksen lopuksi konvertterista kaadetaan kaikki kuona pois ja siirrytään rikkaaksipuhallusvaiheeseen. [7,10]

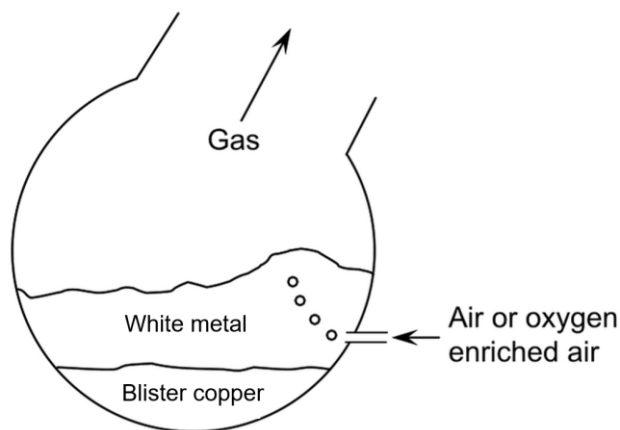
### 2.3.2 Rikkaaksipuhallusvaihe

Rikkaaksipuhallusvaiheessa muuttokivi konvertoidaan blisterikupariksi, jonka kuparipitoisuus on noin 99 %, ja rikkipitoisuus 0,001–0,03 %. Lisäksi blisterikupari sisältää 0,1–0,8 % happea. [4, s. 127] Loput blisterin massasta Boliden Harjavallan prosessissa on aiheesta aiemmin julkaistun diplomityön analyysien mukaan epäpuhtauksia, erityisesti nikkeliä ja arseenia [14].

Rikkaaksipuhalluksessa muuttokiveen puhalletaan happirikastettua prosessi-ilmaa, jolloin muuttokiven kuparisulfidi reagoi hapen kanssa kuparioksidiksi ja rikkidioksidiksi yhtälön (7) mukaisesti. Muodostunut kuparioksidi reagoi kuparisulfidin kanssa muodostaen metallista kuparia ja rikkidioksidia yhtälössä (8) esitetyllä tavalla. Osa kuparisulfidista reagoi hapen kanssa myös suoraan kupariksi ja rikkidioksidiksi, kuten yhtälössä (9). [4, s. 127–131] Rikkaaksipuhallusvaiheessa systeemin hapen osapaine kasvaa, ja blisterikuparin muodostuminen tapahtuu Yazawa-diagrammissa (kuva 4) pisteen C osoittamissa olosuhteissa.

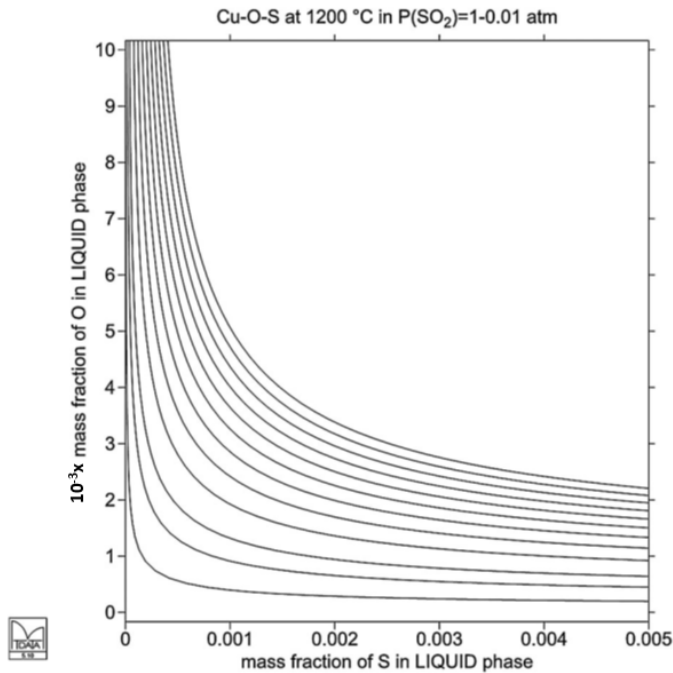


Hapetusreaktioiden mukaisesti muuttokivestä alkaa muodostua blisterikuparia. Blisterikupari ei liukene muuttokiveen, joten suuremman tiheytensä takia se laskeutuu konvertterin pohjalle, jolloin konvertteriin muodostuu kaksi päällekkäistä sulafaasia (kuva 7). Rikkaaksipuhalluksen edetessä muuttokivifaasi hapettuu ja ehtyy, kunnes se on kokonaan reagoinut blisterikupariksi, ja konvertterissa on jäljellä ainoastaan blisterikuparista koostuva sulafaasi.



Kuva 7. Konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa muodostuvat sulafaasit [4, s. 134] (muokattu).

Blisterikupari sisältää kuitenkin vielä noin 1 % liuenneessa muodossa olevaa rikkiä [4, s. 134]. Puhallusta on siis edelleen jatkettava, jotta päästään blisterikuparin rikkipitoisuustavoitteeseen. Kuvassa 8 on esitetty Cu–O–S -systeemin rikki- ja happipitoisuuksien keskinäistä suhdetta 1200 °C:ssa rikkidioksidin osapaineilla 0,01–1 atm. Kuvasta nähdään, kuinka konvertoinnin rikkaaksipuhalluksen lopussa kuparin rikkipitoisuuden laskiessa alle 0,2 prosentin suurja määriä happea alkaa liueta kupariin rikkidioksidin muodostamisen sijaan. Rikkaaksipuhallusvaihe tulee lopettaa riittävän ajoissa, jotta saadaan vältettyä hapen liiallista liukenemista kupariin ja sen myötä lisääntyntä pelkistystarvetta anodiuunissa.



Kuva 8. Hapen ja rikin tasapainoa kuparissa kuvaava MTData-piirros [15] (muokattu).

Rikkaaksipuhallusvaiheessa ei teoriassa muodostu lainkaan kuonaa. Käytännössä kuonaa kuitenkin jää aina konvertterin kuonapuhallusvaiheen viimeisenkin kuonankaadon jälkeen. Lisäksi kuonaa muodostuu jonkin verran muuttokiveen jääneestä raudasta. Rikkaaksipuhallusvaiheen lopuksi tämä niin sanottu loppukuona kaadetaan konvertterista, ja blisterikupari siirretään anodiuniin rikin ja hapen poistoa varten. [10]

### 2.3.3 Puhallusvaiheiden lopetuspisteiden määrittäminen

Kuonapuhallusvaiheen valmistuminen voidaan todeta kolmella eri tavalla:

- 1) Konvertterista otetun kiviäytteen avulla. Kun näytteessä havaitaan metallista kuparia, kuonapuhallus on valmis. [4, s. 139]
- 2) Konvertteriliekin värin muutoksesta: liekin väri muuttuu vihreäksi, kun kuparin määrä konvertterin poistokaasussa nousee. [4, s. 139]
- 3) Spektroskopiamenetelmällä, jossa laite mittaa konvertteriliekin PbS ja PbO – pitoisuuksia ja piirtää niistä reaaliaikaiset käyrät [4, s. 139]. Kuonapuhallus lo-

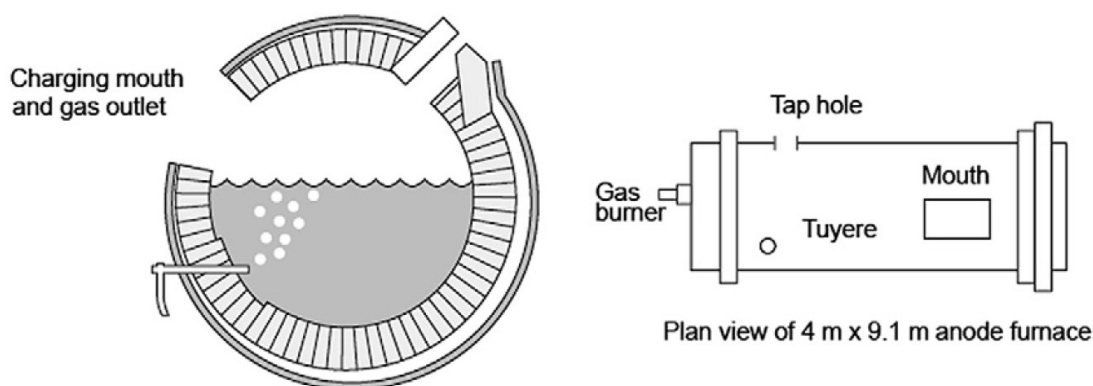
petetaan, kun pitoisuuskäyrät leikkaavat toisensa. Pitoisuuksien muutos johtuu siitä, että kuonapuhalluksen lopussa blisterikuparin FeS-pitoisuus laskee niin alhaiseksi, että prosessin happi alkaa hapettaa lyijyä sulfidista oksidiksi. [16]

Myös rikkaaksipuhallusvaiheen päätyminen voidaan todeta kolmella eri tavalla [4, s. 139–140]:

- 1) Konvertterinäytteen avulla. Kun konvertterista otetussa näytteessä havaitaan kuparioksidia, puhallus on valmis.
- 2) Mittaamalla rikkidioksidin määrää konvertterin poistokaasussa. Rikkidioksidin määrä laskee, kun blisterikuparin sisältämä rikki on kulutettu lähes loppuun.
- 3) Reaaliaikaisen spektroskopian avulla tarkkailemalla PbO:n pitoisuutta konvertterin poistokaasuissa. Kun PbO:n pitoisuus konvertterin poistokaasussa laskee, puhallus on valmis. Samalla myös poistokaasujen CuOH-pitoisuus kasvaa.

## 2.4 Anodiuniprosessi

Konvertoinnin jälkeen blisterikuparissa on valamisen kannalta edelleen liian paljon liuennutta rikkiä ja happea. Valettaessa kaasut muodostaisivat rikkidioksidikuplia (*blisters*), jotka tekisivät anodeista hauraita ja epätasaisia, eikä niitä voitaisi käsitellä elektrolyysissä. Rikin ja hapen poistamiseksi käytetään anodiuniprosessia, joka sisältää hapetusvaiheen ja pelkistysvaiheen. Harjavallassa on kaksi ulkomuodoltaan PS-konvertterin kaltaista anodiunia, joista toista panostetaan samalla kun toisesta valetaan. Anodiunin periaatepiirros on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Anodiuunin periaatepiirros. Vasemmalla anodiuunin sisäpuoli päädyistä katsottuna, ja oikealla uuni kuvattuna ulkopuolelta. [4, s. 238] (muokattu).

Anodiuuniprosessissa hapetus- ja pelkistysreaktiot eivät riitä ylläpitämään prosessin vaatimaa lämpötilaa, vaan uunia on lämmitettävä muilla keinoin. Tästä syystä uunissa on happiöljypoltin, joka polttaa öljyä puhtaalla hapella riittävän lämpötilan ylläpitämiseksi. Anodiuunien pohjassa on lisäksi huokoiset tiilet, joiden läpi puhalletaan jatkuvasti typpeä tehostamaan sulan sekoittumista, mikä nopeuttaa sulassa tapahtuvia kemiallisia reaktioita ja tasaa lämpötilaeroja.

Teoriassa anodiuuniprosessissa ei muodostu lainkaan kuonaa, eikä prosessiin yleensä myöskään lisätä kuonanmuodostajaa. Anodiuuniin päätyy kuitenkin blisterikuparin mukana konvertoinnin loppukuonaa, joka muodostaa kuonakerroksen kuparifaasin päälle. [13] Kuonaa syntyy anodiuunin hapetusvaiheessa arviolta 5–10 % syötetyn blisterin määrästä, ja se koostuu pääosin kuparioksidista, piidioksidista, rautaoksidista, suspendoituneista kuparipisaroista ja konvertterissa hapettuneista epäpuhtauksista [6]. Joillakin sulatoilla konvertoinnin loppukuonaa pyritään jäykistämään rikkaaksipuhallusvaiheen jälkeen lisäämällä siihen karkeaa hiekkaa tai kalkkikiveä. Näin yritetään välttää kaadon yhteydessä tapahtuvaa loppukuonan ja blisterin sekoittumista, jolloin anodiuuniin päätyvän loppukuonan määrää saadaan vähennettyä. [10]

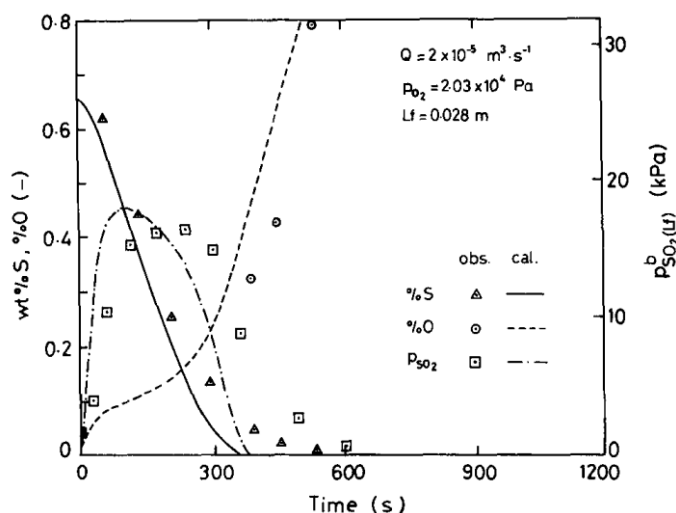


### 2.4.1 Hapetusvaihe

Hapetusvaiheessa blisterikuparissa jäljellä olevaa rikkiä hapetetaan prosessi-ilmalla, jolloin muodostuu rikkidioksidia yhtälön (10) mukaisesti [4, s. 240]. Tällöin systeemin hapen osapaine kasvaa tasolle  $\lg(\text{PO}_2) = 10^{-5} - 10^{-4,3}$  bar [7] rikkidioksidin osapaineen pysyessä välillä 0,1–0,2 atm [17]. Tällöin liikutaan kuvaan 4 piirrettyä nuolta pitkin pisteestä C kohti pistettä D, jossa lopullinen rikin poisto tapahtuu. Mitä pidemmälle hapetusta jatketaan, sitä vähemmän kuparissa on hapettuvaa rikkiä, ja sitä suurempi osa sulaan puhalletusta hapesta liukenee reagoimattomana kupariin.



Fukunaka *et al.* [17] tutkivat anodiin hapetusvaiheen kinetiikkaa laskennallisesti ja kokeellisesti käyttäen prosessikaasuna argonin ja hapen seosta. Kuvassa 10 on esitetty ryhmän määrittämiä kokeellisia ja laskennallisia arvoja anodikuparin rikki- ja happipitoisuudelle sekä poistokaasun rikkidioksidin osapaineelle ajan funktiona. Kuvasta nähdään, kuinka kuparin rikkipitoisuuden laskun myötä rikkidioksidia muodostuu vähemmän, ja samalla hapen liukeneminen kupariin lisääntyy.



Kuva 10. Anodikuparin happi- ja rikkipitoisuudet sekä rikkidioksidin osapaine ajan funktiona. Kuvaajassa symboli  $Q$  tarkoittaa prosessikaasun tilavuusvirtaa ja  $L_f$  suuttimen upotussyvyyttä [17].

Hapetuksen aikana kuparia hapettuu ja päätyy kuonaan. Tämän vuoksi hapetusvaihe on tärkeää lopettaa riittävän ajoissa, ettei kuparia menetetä tarpeettomasti kuonaan ja kierrätetä siten takaisin konvertointiin. Kuparissa olevat epäpuhtaudet eivät juurikaan kuonaudu anodiuniprosessissa, vaan ne päätyvät suurimmaksi osaksi anodikupariin [10]. Epäpuhtauksien kuonautumista voidaan kuitenkin edistää tehostamalla uunin sekoitusta [18] tai syöttämällä uuniin sopivaa kuonanmuodostajaa [4]. Esimerkiksi arseeni ja antimoni saadaan kuonautumaan käyttämällä emäksistä kuonanmuodostajaa kuten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  tai  $\text{CaO}$ . Lyijy puolestaan saadaan kuonautumaan tehokkaammin lisäämällä uuniin piidioksidihiekkaa. [4] Natrium- ja kalsiumoksidipohjaisten kuonien ongelmana on kuitenkin niiden hävittäminen. Vesiliukoisuutensa takia niitä ei voi läjittää sellaisenaan, vaan niistä on ensin poistettava ympäristölle haitalliset aineet erillisellä prosessilla. [13]

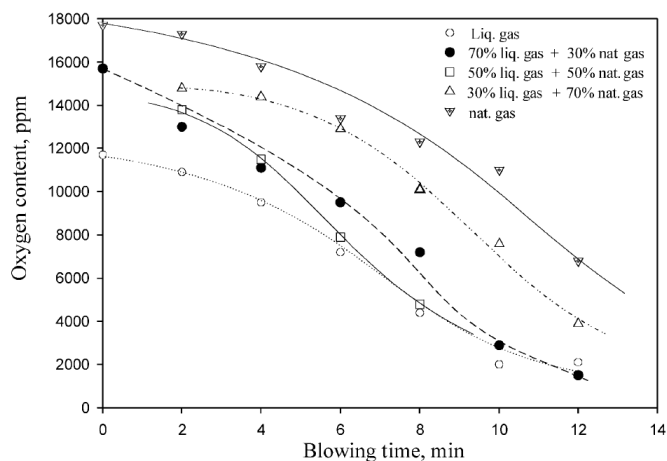
Hapetusvaihe lopetetaan, kun blisterin rikkipitoisuus on laskenut tasolle 0,003 % [4, s. 140]. Operaattori toteaa tämän ottamalla näytekauhalla blisteristä niin kutsutun rikkinäytteen ja jäähdyttämällä sitä vesikaukalossa. Jos blisteri ei ole hapettunut riittävästi, siinä liuenneena olevat rikki ja happi reagoivat rikkidioksidiksi, joka muodostaa näytteen pintaan kuplia ja sarvimaisia muodostelmia. Jos blisterin rikkipitoisuus

on riittävän matala, näyte ei silmin nähden reagoi jäähdytykseen, ja hapetusvaihe on valmis.

#### 2.4.2 Pelkistysvaihe

Hapetusvaiheen jälkeen kuparissa voi olla liuenneena jopa 1 % happea [19]. Happi heikentää valetun anodin laatua, minkä vuoksi kuparin happipitoisuus on laskettava riittävän matalalle tasolle ennen valua. Hapen poistoa varten hapetusvaiheen jälkeen anodiuuniprosessissa on pelkistysvaihe, jossa kupariin puhalletaan tyypillisesti hiilivetypohjaista pelkistintä, Harjavallassa propaania. Muita mahdollisia pelkistimiä ovat esimerkiksi koksipöly, öljy, maakaasu ja ammoniakki [20]. Hiilivedyn tapauksessa pelkistin reagoi kupariin liuenneen hapen kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vettä yhtälöiden (11) ja (12) mukaisesti. Vesi ja hiilidioksidi eivät liukene kupariin, vaan kulkeutuvat kaasufaasissa uunin poistokaasulinjaan. Propaanin tarkka stoikiometrinen koostumus on  $C_3H_8$ , mutta yhtälössä (11) se on kuvattu yksinkertaistaen kaavalla  $H_2C$ . Yhtälöissä (11) ja (12) hakasulkeet kuvaavat kupariin liuennutta happea. [4, s. 241] Kuparin happipitoisuuden laskua pelkistysvaiheessa havainnollistaa Kuva 11, jossa on esitetty laboratoriomittakaavan pelkistyskokeiden tuloksia anodikuparin hapen pitoisuudelle ajan funktiona.





Kuva 11. Kuparin happipitoisuuden lasku eri nestekaasun ja maakaasun suhteilla ajan funktiona [19].

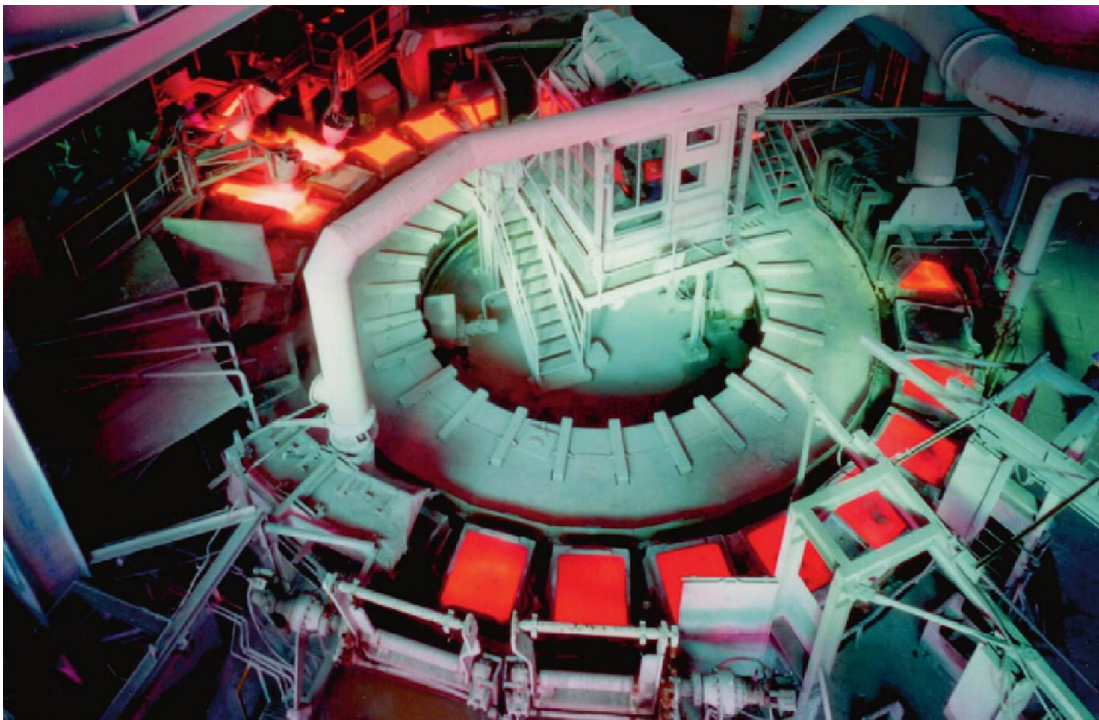
Pelkistysvaihe lopetetaan, kun kuparin happipitoisuus on saatu laskettua tasolle 0,16 % [4, s. 241]. Operaattori toteaa tämän mittaamalla kuparin happipitoisuuden happi-sondilla. Happipitoisuuden lasku voidaan havaita myös anodiuunin kaasulinjan polttokammion lämpötilan noususta. Happipitoisuuden laskiessa suurempi osa uuniin puhalletusta propaanista kulkeutuu reagoimatta uunin poistokaasulinjaan ja palaa polttokammiossa nostaen sen lämpötilaa.

Kiinteä kupari liuottaa itseensä vain noin 0,0036 % happea, ja tämän pitoisuuden ylittävä osuus hapesta päätyy jähmettyneessä anodissa oksidisulkeumiin [10], jotka koostuvat pääasiassa lyijyn, arseenin ja antimonin oksideista  $PbO$ ,  $As_2O_5$  ja  $Sb_2O_5$ . Lisäksi anodikuparissa on seleeni–telluuri -sulkeumia, joiden koostumus on likimain  $Cu_{3,8}Se_{0,5}Te_{0,15}S_{0,5}$  tai  $Cu_4Se_{0,65}Te_{0,25}S_{0,08}$  [18].

Anodiuuniprosessin pelkistysvaiheessa kuonalla ei ole käytännössä mitään merkitystä, koska valtaosa siitä on kaadettu pois hapetusvaiheessa, eikä oksidisia komponentteja muodostu enää kuonan sidottavaksi [10]. Periaatteessa epäpuhtauksien pelkistyminen ja siirtyminen kuonasta kupariin olisi mahdollista, mutta määrät olisivat merkityksettömän pieniä.

## 2.5 Anodivalimo

Anodivalimo sijaitsee anodiuunien läheisyydessä. Valun aikana anodiuunia kallistetaan, jolloin anodikupari valuu uunin valureiästä valimon rauhoituskaukaloon, siitä ränniä pitkin välikaukaloon ja lopulta valukippien kautta muotteihin. Harjavallan anodivalimossa on yksi iso valupöytä, johon valetaan aina kahteen vierekkäiseen muottiin kerrallaan. Muotteja jäähdytetään vesisuihkulla ensin vain alapuolelta. Kun anodin pinta on jähmettynyt, suihkutetaan vettä myös sen yläpinnalle. Kun valupöytä on pyörähtänyt noin 3/4 kierrosta, anodit nostetaan mekaanisilla nostimilla jäähdytysaltaaseen. Jäähtyneet anodit nostetaan junavaunuihin ja kuljetetaan Poriin elektrolyysiin, jonka tuotteena saadaan erittäin puhdasta katodikuparia (99,99 % Cu). Tyhjätkä muotit maalataan muottimaalilla anodien irrottamisen helpottamiseksi, minkä jälkeen niihin valetaan uudet anodit. Valuprosessi on lähes kokonaan automatisoitu. Kuva anodivalimon valupöydästä on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Huelvan sulatolla käytössä oleva valupöytä. Kuvan vasemmassa yläreunassa näkyy kuparin valu valukipeistä muotteihin. [4, s.242]

### 3. Jakautumiskertoimet

Alkuaineiden jakautumista kahden eri faasin välillä voidaan kuvata termillä jakautumiskerroin, joka on yksinkertaisesti suhdeluku saman alkuaineen prosenttiosuuksista faasien  $\alpha$  ja  $\beta$  välillä yhtälön (13) mukaisesti. [21] Koska jakautumiskerroin on vain kahden eri pitoisuuden välinen suhdeluku, saadaan faasien  $\beta$  ja  $\alpha$  välinen jakautumiskerroin edellisen käänteislukuna, kuten yhtälössä (14). Jakautumiskertoimen luonteesta johtuen tarkasteltaessa kolmen faasin systeemiä, jonka kahden eri faasiparin keskinäinen käyttäytyminen faasien välillä tunnetaan, voidaan kolmannen faasiparin jakautumiskerroin laskea näiden avulla yhtälössä (15) esitetyllä tavalla.

$$L_x^{\alpha/\beta} = \frac{\% x \text{ faasissa } \alpha}{\% x \text{ faasissa } \beta} \quad (13)$$

$$L_x^{\beta/\alpha} = \frac{1}{L_x^{\alpha/\beta}} = \frac{\% x \text{ faasissa } \beta}{\% x \text{ faasissa } \alpha} \quad (14)$$

$$L_x^{\alpha/\gamma} = \frac{L_x^{\alpha/\beta}}{L_x^{\gamma/\beta}} = \frac{\frac{\% x \text{ faasissa } \alpha}{\% x \text{ faasissa } \beta}}{\frac{\% x \text{ faasissa } \gamma}{\% x \text{ faasissa } \beta}} = \frac{\% x \text{ faasissa } \alpha}{\% x \text{ faasissa } \gamma} \quad (15)$$

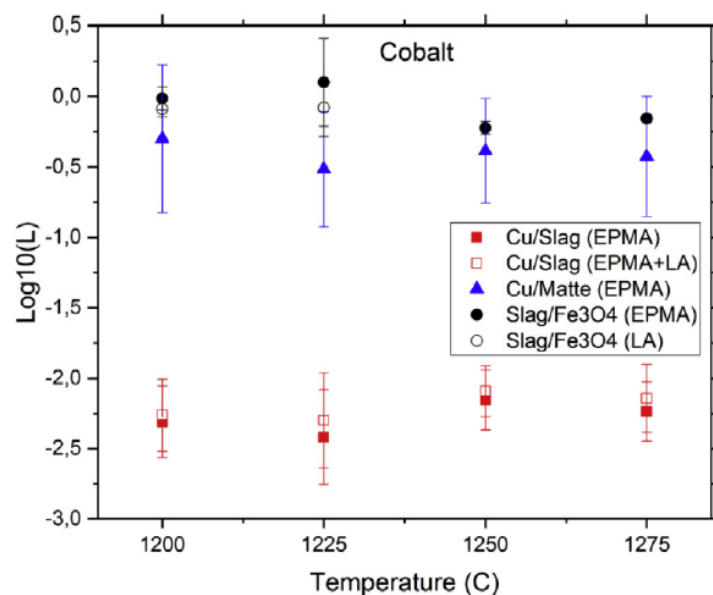
missä  $L_x^{\alpha/\beta}$  alkuaineen x jakautumiskerroin faasien  $\alpha$  ja  $\beta$  välillä.

Tutkimuksissa määritetyt jakautumiskertoimet ovat yleensä puhtaasti liukenemiseen perustuvia. Todellisuudessa faasit sekoittuvat toisiinsa jonkin verran myös mekaanisesti, mikä vaikuttaa alkuaineiden pitoisuuksiin faaseissa. Seuraavissa alaluvuissa esitetään eri lähteistä koottuja jakautumiskertoimia epäpuhtausalkuaineille kuonan, kiven ja kuparin välillä. Nikkelin jakautumiskäyttäytymistä käsitellään myöhemmin omassa luvussaan.

### 3.1 Koboltti

Koboltti on kemiallisilta ominaisuuksiltaan melko samankaltainen alkuaine raudan ja nikkelin kanssa. Se jakautuu konvertoinnin olosuhteissa voimakkaasti kuonaan [22] oksidina CoO [23].

Tirronen *et al.* [24] tutkivat akuissa käytettävien metallien käyttäytymistä kuparin konvertointiprosessissa eri lämpötiloissa. Tulosten perusteella koboltin todettiin päätyvän pääosin kuonaan ja erityisesti siinä olevaan magnetiittifaasiin. Lämpötila ei vaikuttanut merkittävästi koboltin jakautumiseen. Koboltin jakautumiskertoimet faasien välillä eri lämpötiloissa on esitetty kuvassa 13.

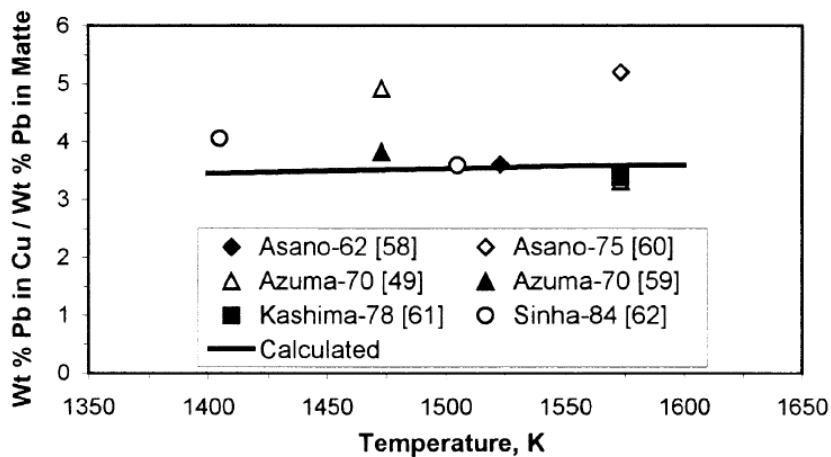


Kuva 13. Koboltin jakautumiskertoimet virherajoiheen eri faasien välillä lämpötilan funktiona. [24]

### 3.2 Lyijy

Degterov ja Pelton [25] Laskivat termodynaamisen mallin avulla lyijyn jakautumiskertoimia kuparin, kiven ja kuonan välillä eri olosuhteissa. Tulosten perusteella lyijyä alkaa päätyä selvästi enemmän kuonaan, kun kiven kuparipitoisuus on yli 65 %. Kiven

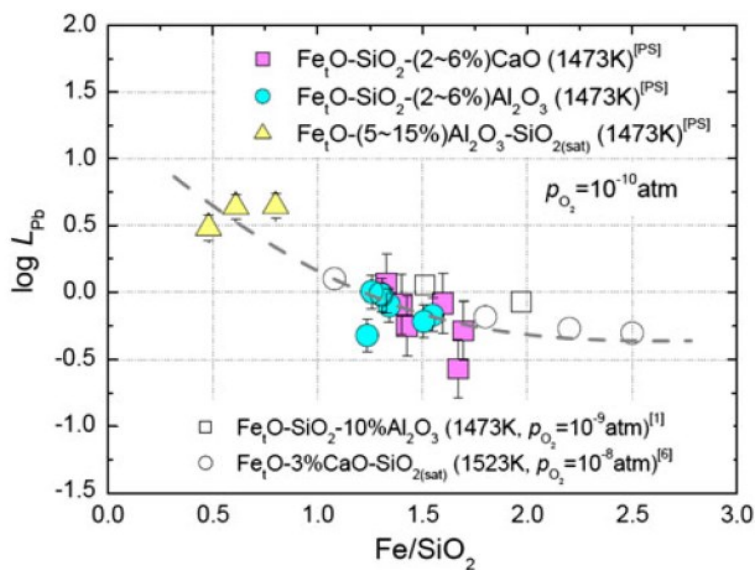
rautapitoisuudella ei havaittu olevan juurikaan vaikutusta lyijyn jakautumiseen kuparin ja kiven välillä. Myöskään  $\text{SO}_2$ -osapaine ei vaikuta merkittävästi lyijyn jakautumiseen näiden faasien välillä, mutta korkea  $\text{SO}_2$ -osapaine saa lyijyn kuonautumaan voimakkaammin. Kuvassa 14 on esitetty eri tutkimuksissa määritettyjä lyijyn jakautumiskertoimen arvoja.



Kuva 14. Lyijyn jakautumiskertoimia kupari- ja muuttokivifaasin välillä eri lähteistä. Degterovin ja Peltonin termodynaamisella mallilla laskemat tulokset on esitetty yhtenäisellä viivalla. [25]

Heo *et al.* [26] tutkivat kalsiumoksidin ja alumiinioksidin vaikutusta lyijyn jakautumiseen kuparin ja rautasilikaattikuonan välillä. Tulosten perusteella sekä alumiinioksidin että kalsiumoksidin lisäys kuonaan vähentää merkittävästi lyijyn jakautumista kupariin. Lisäksi lyijyn havaittiin jakautuvan voimakkaammin kuonaan korkealla  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ -suhteella. Tutkimuksessa määritetty lyijyn jakautumiskertoimen riippuvuus kuonan  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ -suhteesta on esitetty kuvassa 15.



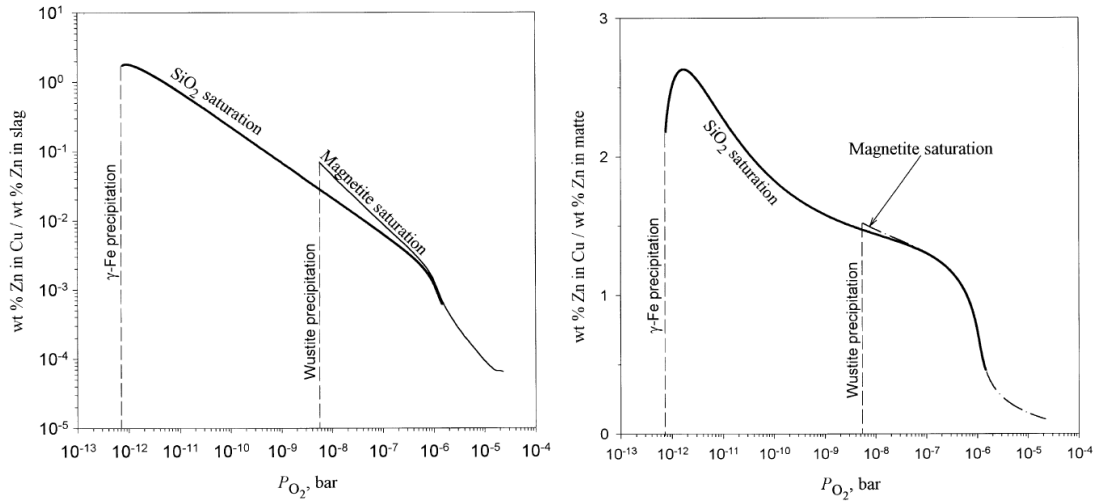


Kuva 15. Lyijyn jakautumiskerroin kuonan ja kuparin välillä eri kuonakoostumuksilla kuonan  $Fe/SiO_2$  -suhteen funktiona. [26]

### 3.3 Sinkki

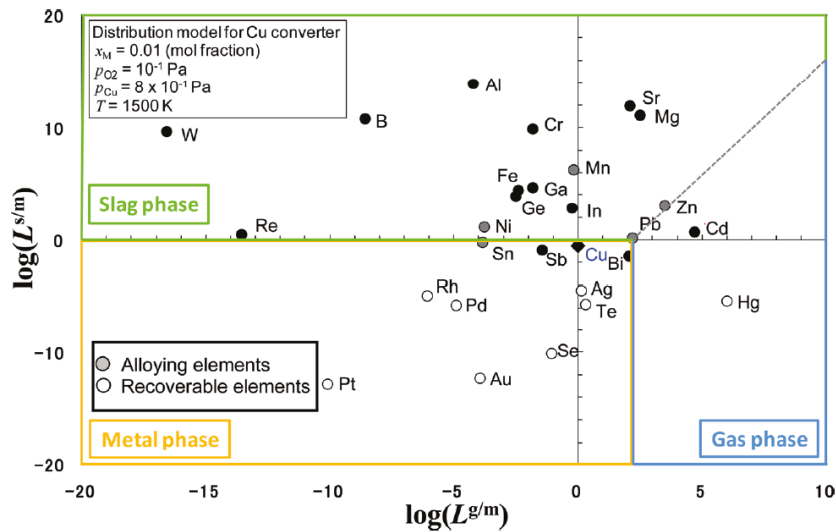
Sinkin jakautumista kuparinvalmistuksessa eri faasien välillä on tutkittu vain vähän. Lisäksi suurin osa julkaistuista tuloksista perustuu termodynaamisten ohjelmien avulla tehtyihin laskelmiin, eikä niinkään kokeellisiin mittauksiin. Sinkki päätyy konvertoinnin olosuhteissa pääosin kaasufaasiin [27].

Degterov *et al.* [28] Laskivat termodynaamisen mallin avulla sinkin jakautumiskertoimia kuparin, kiven ja kuonan välillä eri hapen osapaineissa. Tulokset on esitetty kuvassa 16. Laskelmien perusteella tutkijat ennustavat lisäksi, että sinkkipitoisuuden nostaminen lisää kuparin liukoisuutta fajaliittikuonaan.



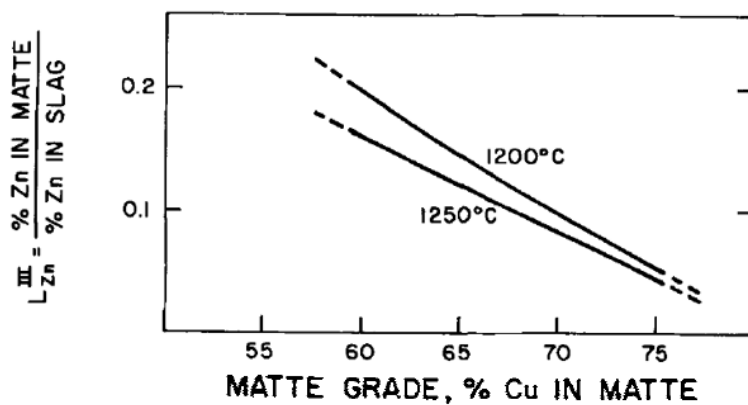
Kuva 16. Vasemmalla sinkin jakautumiskerroin kuparin ja kuonan välillä hapen osapaineen funktiona, oikealla jakautumiskerroin kuparin ja kiven välillä hapen osapaineen funktiona. [28]

Nakajima *et al.* [27] tutkivat termodynaamisen mallin avulla useiden metallien jakautumista kuparin konvertointiprosessin olosuhteissa lämpötilassa 1500 K. Tulosten perusteella sinkki jakautuu konvertoinnissa voimakkaasti kaasu- ja kuonafaaseihin. Ryhmän laskemat tulokset eri alkuaineille on esitetty kuvassa 17. Kuvan perusteella sinkin jakautumiskerroin kuonan ja kuparin välillä on noin  $L_{Zn}^{S/C} = 32$ , ja kaasu- ja kuparifaasin välillä  $L_{Zn}^{G/C} = 3200$ .

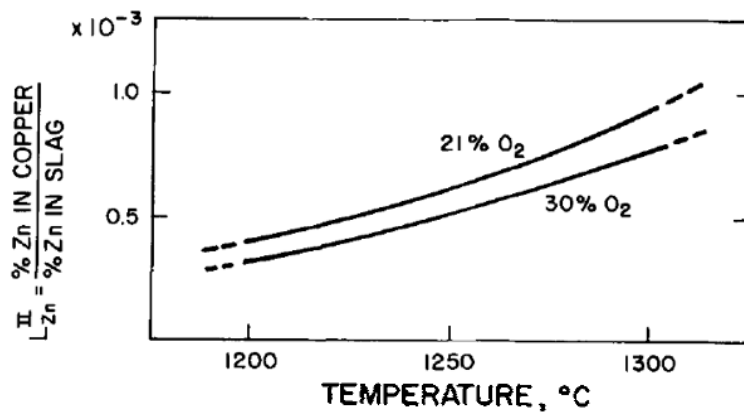


Kuva 17. Eri alkuaineiden jakautumiskertoimet kuonan ja kuparin sekä kaas- ja kuparifaasin välillä kuparin konvertointiprosessissa. [27]

Nagamori ja Mackey [29] tutkivat termodynaamisten laskelmien pohjalta alkuaineiden jakautumista eri faaseihin kuparin konvertoinnissa Noranda-prosessissa lämpötilassa 1250 °C. Tutkijat ottivat laskelmissaan lisäksi huomioon faasien keskinäisen sekoittumisen. Sinkille lasketut jakautumiskertoimet on esitetty kuvissa 18 ja 19.



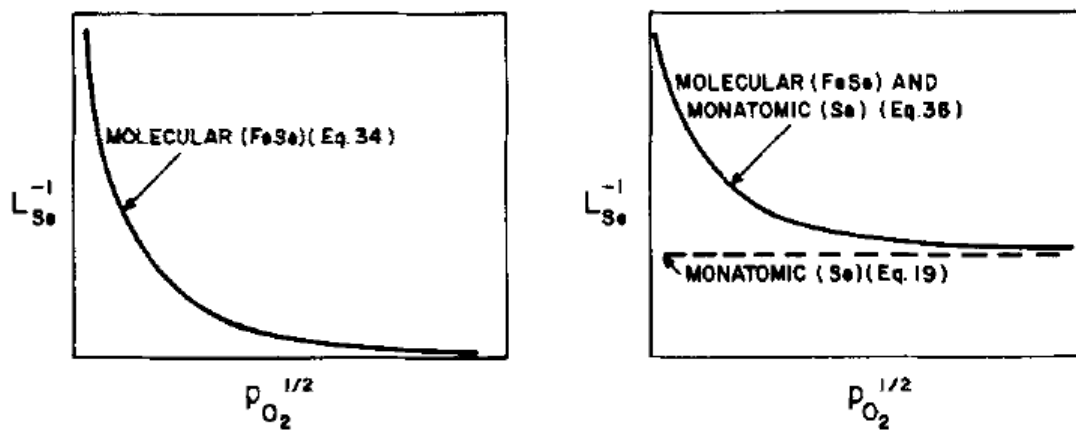
Kuva 18. Sinkin jakautumiskerroin kiven ja kuonan välillä lämpötiloissa 1200 °C ja 1250 °C kiven kuparipitoisuuden funktiona. [29]



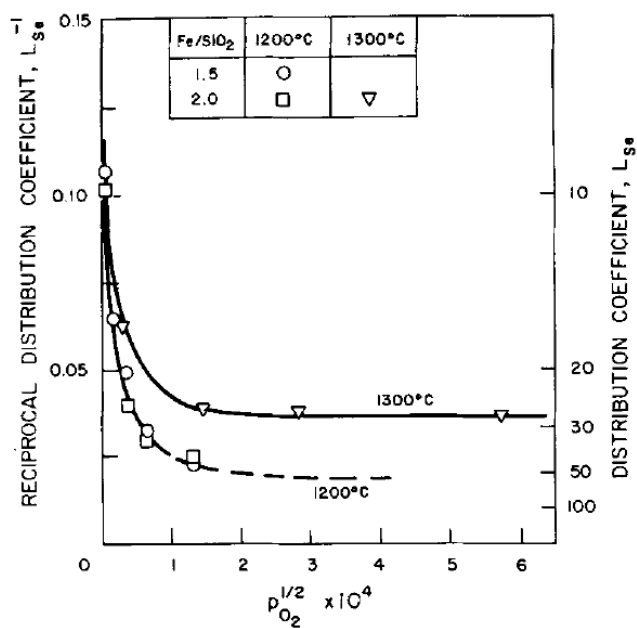
Kuva 19. Sinkin jakautumiskerroin kuparin ja kuonan välillä lämpötilan funktiona prosessi-ilman happipitoisuuksilla 21 % ja 30 %. [29]

### 3.4 Seleenin

Nagamori ja Mackey [30] tutkivat seleenin käyttäytymistä alumiinia sisältävän fajaliittisen kuonan ja kuparin välillä 1200 °C:n ja 1300 °C:n lämpötiloissa eri hapen osapaineilla. Tutkijoiden mukaan seleeni voi esiintyä kuonassa yksiatomisena muotona (Se), oksidina (SeO, SeO<sub>2</sub>) ja molekyylimuotoisena rautaselenidinä (FeSe). Näistä SeO ja SeO<sub>2</sub> esiintyvät kuonan lisäksi myös kaasufaasissa. Rautaselenidin stabiilius kuonassa riippuu voimakkaasti systeemin hapen osapaineesta, mistä johtuen seleenin liukoisuus kuonaan vähenee hapen osapaineen kasvaessa arvoon  $pO_2 = 4 \cdot 10^{-8}$  atm asti, mutta pysyy lähes vakiona korkeammassa hapen osapaineissa. Molekyylimuotoisen ja yksiatomisen seleenin jakautumiskäyttäytymistä on havainnollistettu kuvassa 20. Tulokset seleenin jakautumisesta on esitetty kuvassa 21.

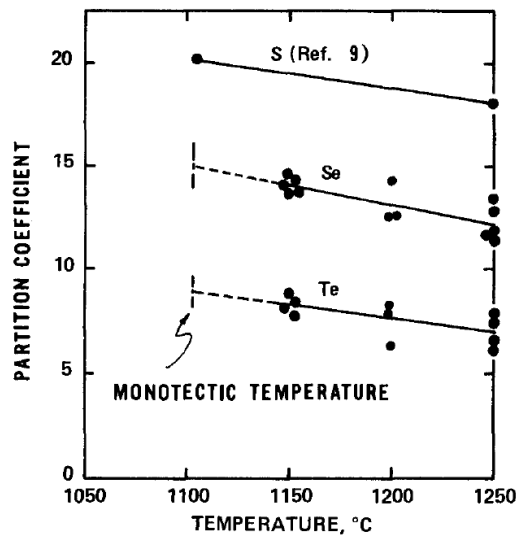


Kuva 20. Molekyyli- ja yksiatomisen seleenin jakautuminen kuonaan hapen osapaineen funktiona. [30]



Kuva 21. Seleenin jakautumiskerroin kuparin ja kuonan välillä eri lämpötiloissa ja kuonan Fe/SiO<sub>2</sub>-suhteilla hapen osapaineen funktiona. [30]

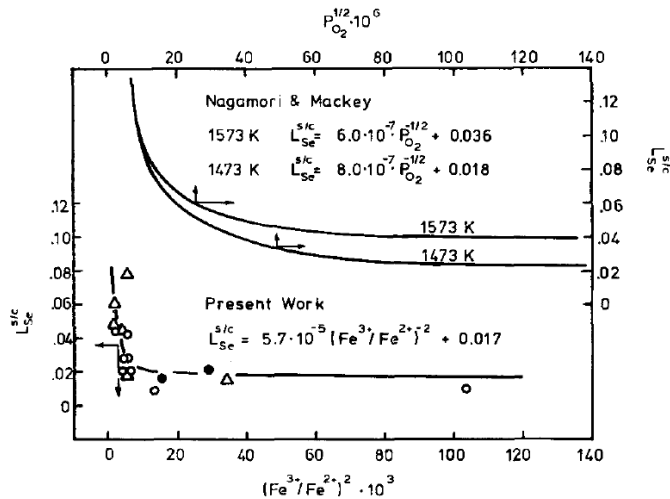
Schlitt ja Richards [31] tutkivat seleenin jakautumista kivi- ja kuparifaasin välillä lämpötiloissa 1100 °C–1250 °C. Seleenin jakautumiskertoimen todettiin pienenevän lämpötilan noustessa, mutta muut tekijät kuten epäpuhtaudet, rautapitoisuus tai hapen ja rikkidioksidin osapaineet eivät vaikuttaneet jakautumiskertoimeen merkittävästi. Tutkijoiden määrittämät jakautumiskertoimet on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22. Rikin, seleenin ja telluurin jakautumiskertoimet kiven ja kuparin välillä lämpötilan funktiona. [31]

Fang ja Lynch [32] tutkivat seleenin käyttäytymistä silikaattikuonissa ja määrittivät sen jakautumiskertoimia kuona- ja kuparifaasin välillä eri olosuhteissa. Tutkimuksen tulosten perusteella seleenin liukoisuus kuonaan kasvaa kuonan  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  -suhteen kasvaessa. Seleenin todettiin esiintyvän kuonassa sekä vapaana alkuaineena että Fe–Se -kompleksina. Seleenin uskotaan esiintyvän kuonassa myös oksidimuodossa korkeammilla hapen osapaineilla.

Kuvassa 23 on esitetty Nagamorin ja Mackeyn [30] sekä Fangin ja Lynchin [32] (*Present Work*) tulokset seleenin jakautumiskertoimelle kuonan ja kuparin välillä. Akselit kuvaajan oikeassa reunassa ja ylhäällä liittyvät Nagamorin ja Mackeyn tutkimukseen, jossa seleenin jakautumista tutkittiin hapen osapainetta muuttamalla. Vasemmalla ja alhaalla olevat akselit liittyvät Fangin ja Lynchin työhön, jossa seleenin jakautuminen on esitetty  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  suhteen avulla. Fangin ja Lynchin kuvaajan yhtenäinen viiva on heidän esittämänsä yhtälön mukaan laskettu riippuvuus jakautumiskertoimelle.



Kuva 23. Nagamori ja Mackeyn sekä Fangin ja Lynchin tulokset seleenin jakautumiskertoimelle kuonan ja kuparin välillä hapen osapaineen ja  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  -suhteen funktiona. [32]

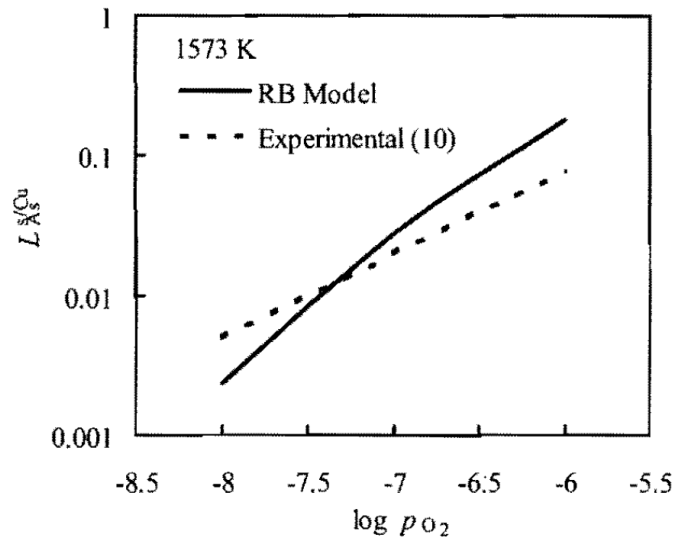
### 3.5 Arseni

Arseeni jakautuu konvertoinnissa selvästi enemmän blisterikuparifaasiin kuin muuttokiveen tai kuonaan, ja esiintyy siinä pääosin alkuainemuodossa [23,33]. Arseenia päätyy lisäksi runsaasti kaasufaasiin erityisesti laihaa kiveä (matala kuparipitoisuus) konvertoidessa [34], mikä johtuu lähinnä laihaan kiven konvertointiin vaadittavasta suuresta ilmamäärästä [35]. Arseeni kuonautuu tehokkaammin korkeammilla  $\text{SO}_2$ :n osapaineilla ja esiintyy siinä pääosin oksidina  $\text{AsO}_{1,5}$  sekä vähäisinä määrinä myös alkuainemuodossa As.

Nagamori *et al.* [33] tutkivat lämpötilan ja kivifaasin rautapitoisuuden vaikutusta epäpuhtausalkuaineiden jakautumiseen kupari- ja muuttokivifaasin välillä. Kiven rautapitoisuudella ei havaittu olevan vaikutusta jakautumiskertoimeen, mutta arseenin huomattiin jakautuvan korkeammassa lämpötilassa voimakkaammin kuparifaasiin. Jakautumiskertoimen arvoksi saatiin  $L_{As}^{C/W} = 12\text{--}22$  lämpötiloissa 1150 °C ja 1250 °C.

Font ja Reddy [36] tutkivat laskennallisen mallin avulla arseenin jakautumista kuonan, kiven ja kuparin välillä useilla eri kuonasysteemeillä. Mallin avulla lasketut tulokset

vastasivat kokeellisesti määritettyjä arvoja hyvin. Lasketut ja kokeelliset tulokset on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Arseenin jakautumiskerroin kuonan ja kuparin välillä lämpötilassa 1573 K hapen osapaineen funktiona. [36]

### 3.6 Antimoni

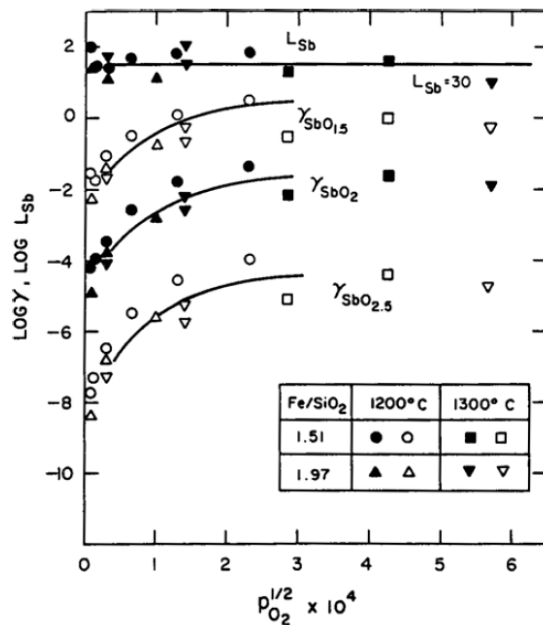
Antimoni käyttäytyy kuparinvalmistusprosesseissa pitkälti samalla tavalla arseenin kanssa. Se päätyy konvertoinnin olosuhteissa erityisesti kuparifaasiin, mutta myös jonkin verran kaasu- ja kuonafaasiin. [23] Antimoni haihtuu kolmessa muodossa, jotka ovat Sb, Sb<sub>2</sub> ja Sb<sub>4</sub>. Näistä kuitenkin vain alkuainemuotoisen antimonin pitoisuus kaasufaasissa on merkittävä. [37] Antimonin haihtuminen tehostuu kiven kuparipitoisuuden noustessa ja lämpötilan kasvaessa. [38]

Hidayat *et al.* [39] tutkivat antimonin jakautumista kuparin ja rautasilikaattikuonan välillä lämpötiloissa 1250 °C ja 1300 °C ja hapen osapaineissa välillä 10<sup>-10</sup>–10<sup>-8</sup> atm. Antimonin huomattiin jakautuvan korkeammassa lämpötilassa voimakkaammin kuparifaasiin. Korkea hapen osapaine puolestaan sai antimonin jakautumaan voimak-

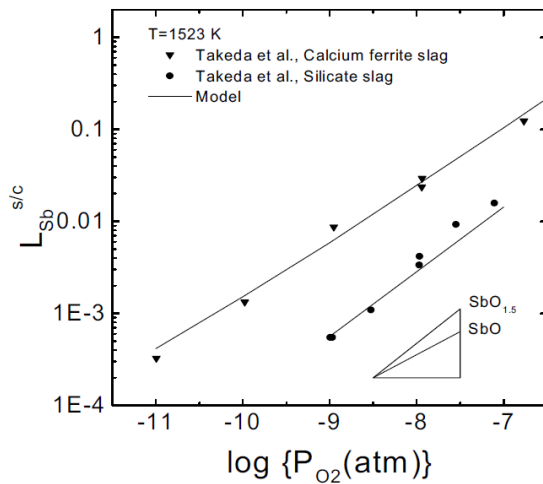


kaammin kuonaan. Tutkijat esittävät tämän perusteella, että antimoni liukenisi kuonaan pääosin oksidisessa muodossaan  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Kuitenkin Nagamoriin *et al* mukaan antimoni esiintyy matalilla hapen osapaineilla kuonassa alkuainemuodossa [37].

Kuvassa 25. on esitetty Nagamoriin *et al* määrittämä antimonin jakautumiskerroin kuparin ja kuonan välillä sekä sen oksidien aktiivisuuskertoimet hapen osapaineen funktiona. Kuvassa 26 on puolestaan esitetty Chenin *et al* termodynaamisen mallin avulla laskema antimonin jakautumiskertoimen riippuvuus hapen osapaineesta sekä aikaisemman kokeellisen tutkimuksen tulokset.



Kuva 25. Antimonin oksidien aktiivisuuskertoimet ja antimonin jakautumiskerroin kuparin ja kuonan välillä hapen osapaineen funktiona. [37]



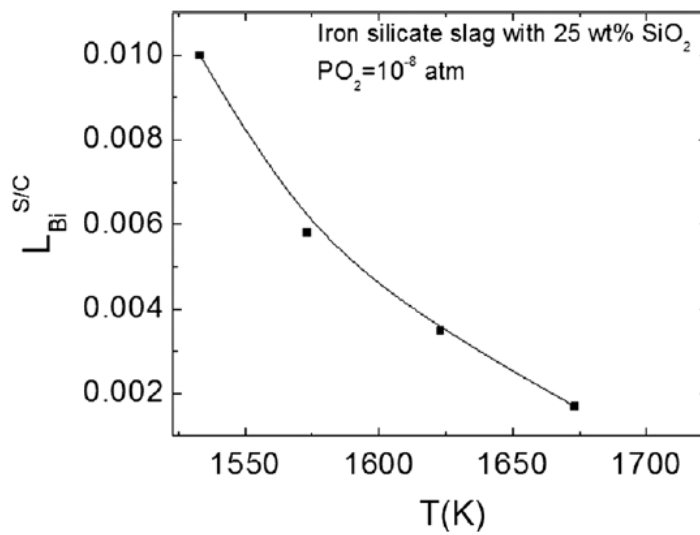
Kuva 26. Antimonin jakautumiskerroin kuonan ja kuparin välillä hapen osapaineen funktiona. [38]

### 3.7 Vismutti

Vismutti seuraa kuparinvalmistusprosesseissa melko vahvasti kuparia. Sitä päätyy konvertoinnin olosuhteissa jonkin verran kaasufaasiin pääosin alkuainemuodossa Bi [40]. Kuonassa vismutti esiintyy enimmäkseen oksidina BiO. Korkeilla hapen osapaineilla pidemmälle hapettuneen muodon ( $\text{BiO}_{1.5}$ ) osuus lisääntyy, ja matalilla hapen osapaineilla vismuttia on kuonassa myös alkuainemuotoisena. [41]

Chen ja Wright [42] tutkivat vismutin jakautumista kuparin ja eri tyyppisten kuonien välillä. Kokeissa käytetyt kuonat olivat magnesiakyllästetty rautasilikaattikuona ja magnesiakyllästetty kalsiumferriittikuona. Kokeet tehtiin  $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa ja hapen osapaineissa välillä  $p_{O_2} = 10^{-6}$ – $10^{-10} \text{ atm}$ . Tulosten perusteella hapen osapaine vaikuttaa merkittävästi vismutin jakautumiseen kuparin ja kuonan välillä, minkä perusteella tutkijat päättelivät vismutin esiintyvän kuonassa todennäköisimmin muodossa BiO, mutta myös muotoja Bi ja  $\text{BiO}_{1.5}$  pidetään mahdollisina. Jakautumiskertoimen suhteen rautasilikaattikuonan ja kalsiumferriittikuonan välillä ei havaittu merkittävää eroa, mutta kummankin kuonan  $\text{SiO}_2$  -pitoisuuden kasvattaminen vähensi

vismutin liukoisuutta kuonaan. Samanlainen vaikutus huomattiin olevan myös lämpötilan kasvattamisella. Tulokset vismutin jakautumiskertoimelle kuonan ja kuparin välillä lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Vismutin jakautumiskerroin kuonan ja kuparin välillä lämpötilan funktiona.  
 [42]

## 4 Nikkeli kuparin tuotantoprosessissa

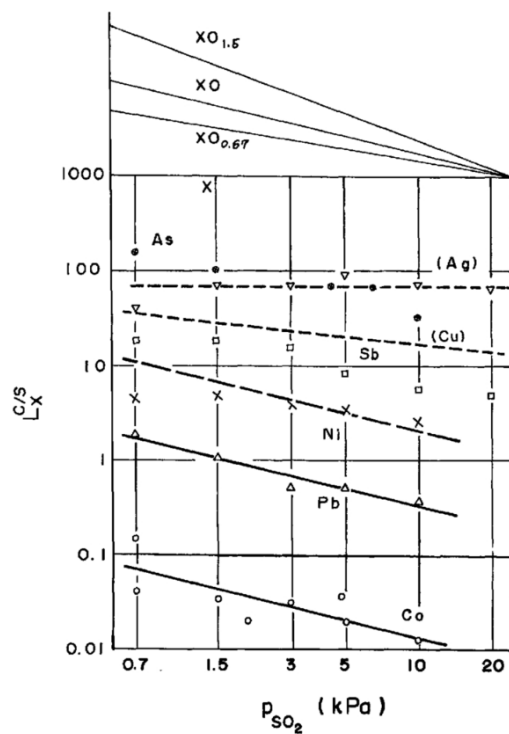
Nikkeli muistuttaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan rautaa, kobolttia ja kuparia. Sen yleisin hapetusluku on +II, mutta myös +III ja +IV ovat mahdollisia. [43] Nikkeli on sulfidisissa mineraaleissa pääosin pentlandiittina  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ , mutta pienissä määrin myös milleriittinä  $\text{NiS}$ , violariittina  $\text{Ni}_2\text{FeS}_4$  ja nikkelifautapyrrhotiittina  $(\text{Fe,Ni})_8\text{S}_9$ . Pentlandiitti esiintyy aina muiden sulfidisten mineraalien kuten kalkopyriitin tai pyrrhotiitin kanssa, minkä vuoksi sitä päätyy myös kuparirikasteiden sekaan. Pentlandiitin koostumus vaihtelee, mutta keskimäärin se sisältää 36 % nikkeliä, 30 % rautaa ja 33 % rikkiä. [44]

Nikkeli kuuluu kuparinvalmistuksessa osin kuonahakuisiin epäpuhtauksiin. Se kulkee prosessissa osittain kuparin mukana ja sen myötä sitä päätyy anodikupariin ja lopulta myös elektrolyysiprosessiin. Kuonassa nikkeli on laihan kiven tapauksessa (<50 % Cu) pääosin sulfidina  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , mutta rikkaamman kiven tapauksessa oksidisen  $\text{NiO}$ :n osuus kasvaa merkittävästi.  $\text{NiO}$  on lievästi emäksinen oksidi, minkä vuoksi muiden emäksisten oksidien läsnäolo alentaa  $\text{NiO}$ :n liukoisuutta kuonaan.[7]

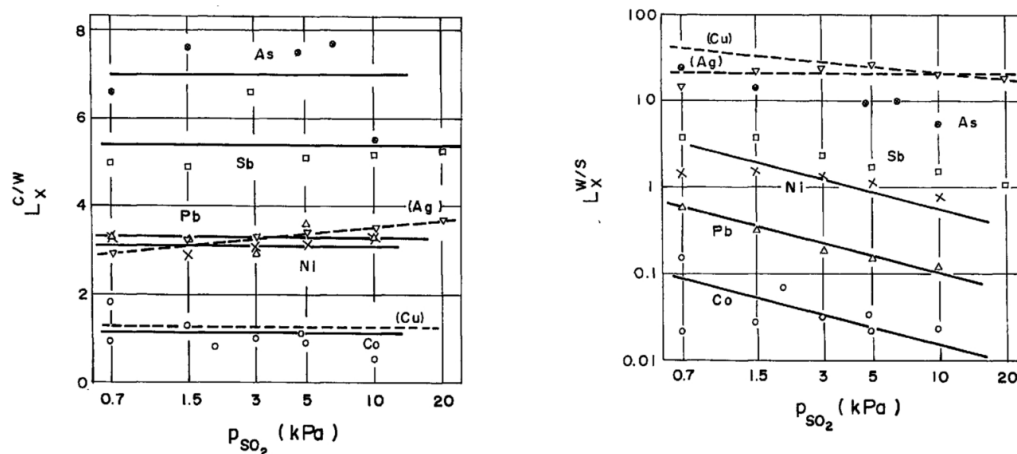
Nikkeli on kiinteässä anodissa liuenneena kupariin, kun anodin nikkelpitoisuus on alle 0,3 %. Pitoisuuden ylittyessä anodiin muodostuu  $\text{NiO}$ -kiteitä, jotka elektrolyysiprosessiin päätyessään tehostavat anodin passivoitumista.  $\text{NiO}$  myös heikentää katinodin pinnanlaatua ja laskee kuparin liukoisuutta elektrolyyttiin.  $\text{NiO}$  päätyy lopulta anodiliejuun ja sitä kautta jalometalliosastolle, jossa se on poistettava ennen jalometallien talteenottoa, mikä aiheuttaa ylimääräisiä kustannuksia. Lisäksi nikkeli voi muodostaa anodissa kuparin ja antimonin kanssa *kupferglimmer*-nimistä  $\text{Cu-Ni-Sb}$  -oksidia, joka myös aiheuttaa ongelmia anodiliejun prosessoinnissa. [45] Suurin osa nikkelistä liukenee kuitenkin kuparin mukana elektrolyyttiin ja kertyy siihen nikkelisulfaattiksi. Korkea nikkelisulfaattipitoisuus puolestaan heikentää elektrolyytin sähköjohtavuutta ja nostaa liuospuhdistuksen kapasiteetin tarvetta. [46]

#### 4.1 Nikkelin jakautuminen

Kashima *et al.* [23] tutkivat eri epäpuhtausalkuaineiden jakautumista blisterikuparin, muuttokiven ja kuonan välillä eri  $\text{SO}_2$ :n osapaineilla 1300 °C:n lämpötilassa. Nikkelin jakautumiskertoimen kuparin ja muuttokiven välillä havaittiin olevan riippumaton vallitsevasta  $\text{SO}_2$ :n osapaineesta. Sen sijaan korkeampi  $\text{SO}_2$ :n osapaine lisäsi nikkelin jakautumista kuonaan kivi- ja kuparifaasista. Tulosten perusteella nikkelin pääteltiin esiintyvän kuonassa pääosin oksidisessa muodossaan  $\text{NiO}$ , mutta osittaista alkuainemuotoista liukenemista pidettiin myös mahdollisena. Tutkimuksessa määritettyjen jakautumiskertoimien riippuvuudet rikkidioksidin osapaineesta on esitetty kuvissa 28. ja 29.

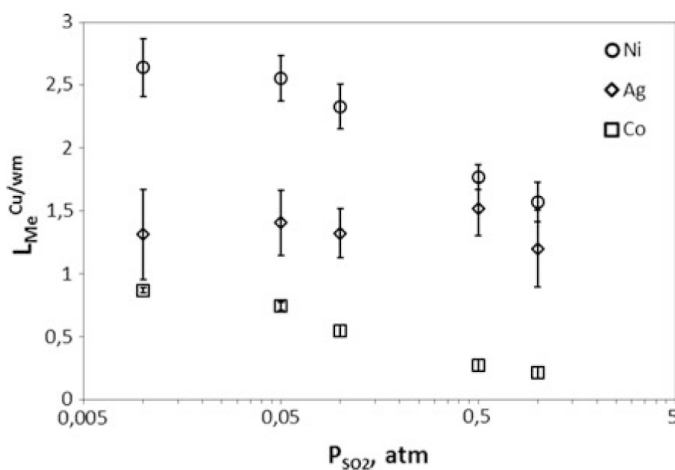


Kuva 28. Kashima *et al* tulokset eri alkuaineiden jakautumiskertoimille kuparin ja kuonan välillä rikkidioksidin osapaineen funktiona. [23]



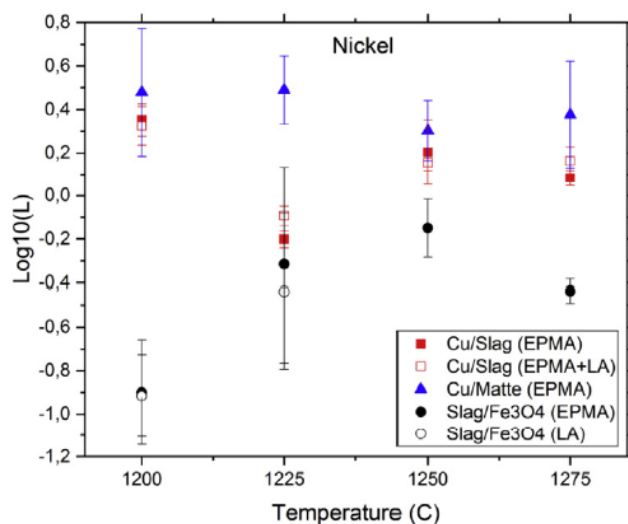
Kuva 29. Kashima *et al* tulokset eri alkuaineiden jakautumiskertoimille kuparin ja muuttokiven sekä muuttokiven ja kuonan välillä rikkidioksidin osapaineen funktiona. [23]

Kuitenkin Holland *et al.* [47] mukaan nikkelin jakautuminen blisterin ja muuttokiven välillä riippuu  $SO_2$ :n osapaineesta niin, että nikkeli jakautuu  $SO_2$ :n osapaineen kasvaessa enemmän muuttokiveen. Tutkimuksessa määritetyt jakautumiskertoimet on esitetty kuvassa 30.



Kuva 30. Nikkelin, koboltin ja hopean jakautumiskertoimet virherajoiheen  $SO_2$  -osapaineen funktiona 1300 °C:n lämpötilassa. [47]

Myös Tirronen *et al.* [24] saivat tutkimuksessaan nikkelin jakautumiskertoimelle Kashiman *et al.* tuloksista poikkeavia arvoja. Tirrosen *et al.* tuloksissa nikkelin jakautumiskerroin kuparin ja kuonan välillä on luokkaa 0,6–2,5 (kuva 31), kun taas Kashiman *et al.* määrittämä arvo on 5–7. Lisäksi Nagamori ja Mackey [29] määrittivät termodynaamisen laskennan avulla nikkelin jakautumiskertoimeksi kuparin ja kuonan välillä 1,4. Tutkijat huomauttavat, että teollisten laitosten prosesseista kokeellisesti määritettäessä nikkelin jakautumiskertoimen arvo on 0,6, joka eroaa jonkin verran matemaattisen mallin ja laboratoriokokeiden avulla määritetystä.

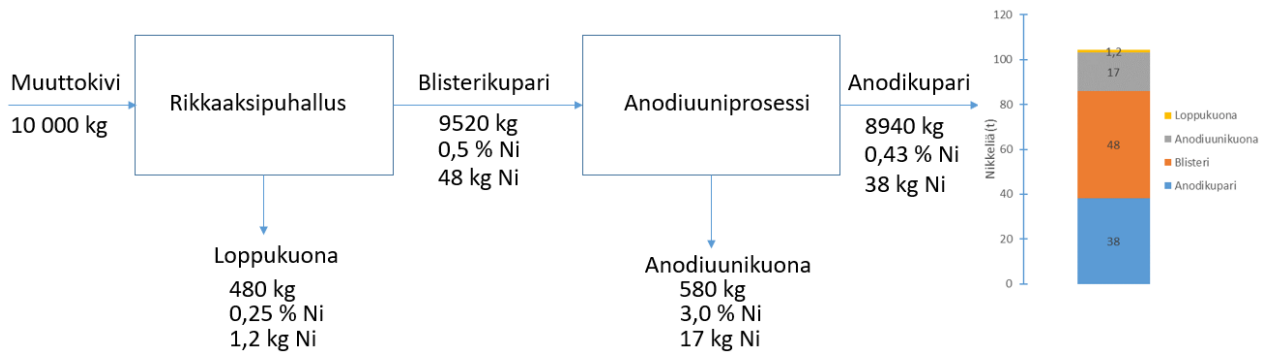


Kuva 31. Nikkelin jakautumiskertoimet eri faasien välillä lämpötilan funktiona. [24]

#### 4.2 Konvertoinnin ja anodiunin nikkelitase

Tässä alaluvussa esitetään laskennallinen tase nikkelin käyttäytymiselle kuparin konvertointi- ja anodiuniprosesseissa. Taseen laskemisessa käytetyt nikkelin jakautumiskertoimen arvot on otettu kirjallisuudesta, ja faasien massavirtojen suhteet on saatu Boliden Harjavallalta. Kokeellisessa osassa luvussa 7.1 on vertailun vuoksi laskettu vastaavat taseet eri koepisteille saatujen tulosten perusteella. Nikkelin massa-tase on esitetty kuvassa 32. Materiaalivirtojen nikkelipitoisuudet on saatu antamalla

blisterikuparin ja anodiunikuonan nikkelpitoisuuksille mielivaltaiset arvot ja laske-  
malla näistä muiden virtojen pitoisuudet kirjallisuudessa esitettyjen jakautumisker-  
toimien [10,24] avulla. Taseessa ei ole otettu huomioon rikin hapettumista ja siirty-  
mistä kaasufaasiin prosessien aikana.



Kuva 32. Nikkelin tase konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheen ja anodiuniprosessin välillä.



## 5 Kokeiden suunnittelu ja toteutus

Tässä luvussa käsitellään työssä käytettyjä tutkimusmenetelmiä. Ensin esitellään työn koesuunnitelma ja näytteenotto, minkä jälkeen käsitellään näytteiden analysoinnissa käytettyjä menetelmiä.

### 5.1 Koesuunnitelma

Työn kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia hapetusasteen vaikutusta eri alkuaineiden jakautumiseen kuona- ja metallifaasin välillä konvertointi- ja anodiuniprosesseissa. Tämän vuoksi koesuunnitelmassa kummankin prosessin operointia vaihdeltiin normaalin ja tavallista pidemmän hapetusvaiheen välillä. Konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa tavallista pidemmän hapetusvaiheen koepanoksia hapetettiin vielä 3 minuuttia sen jälkeen, kun operaattori katsoi puhalluksen olevan valmis. Anodiunilla pidemmän hapetusvaiheen koepanoksia hapetettiin 30 minuuttia tavallista kauemmin. Näytteet otettiin ensin konvertoinnin loppukuonasta ja blisteristä, minkä jälkeen blisteri siirrettiin anodiuniin, josta otettiin hapetusvaiheen jälkeen kuona-näyte. Näytteenoton koesuunnitelma on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Näytteenoton koesuunnitelma.

Koepisteen numero	Konvertoinnin loppukuonat anodiunille	Konvertterien ajotapa	Hapetus anodiunissa
1	Mahdollisimman vähän	3 min ylipuhallus	30 min ylihapetus
2	normaali	3 min ylipuhallus	30 min ylihapetus
3	normaali	3 min ylipuhallus	normaali
4	normaali	normaali	30 min ylihapetus
5	normaali	normaali	normaali

Puhallusajan lyhentämistä kummassakaan prosessissa ei kokeiltu, koska riittämätön puhallusaika rikkaaksipuhalluksessa pidentää anodiunissa vaadittavaa hapetusaikaa tarpeettoman paljon. Anodiunissa liian lyhyen hapetusajan seurauksena kupariin jää puolestaan liian paljon liuennutta rikkiä, joka kuparin jähmettyessä muodostaa kaasukuplia, joiden seurauksena anodin pinnasta tulee epätasainen. Lisäksi puhallusajan pidennys toteutettiin rikkaaksipuhalluksessa hyvin varovasti, koska liian pitkälle hapettunut blisteri lisää kuonaan tapahtuvia kuparitappioita merkittävästi, ja samalla anodiunissa vaadittava pelkistysvaiheen kesto pitenee.

## 5.2 Näytteenotto

Tässä alaluvussa käsitellään tarkemmin koepanosten ajoa ja näytteenottoa konverttereilta ja anodiuneilta. Ennen koepanosten ajamista ja näytteiden ottamista sovitettiin kummankin prosessin operaattorien kanssa koeolosuhteista ja näytteiden ottamisesta.

### 5.2.1 Näytteenotto konverttereilta

Rikkaaksipuhalluksen alettua valitulla konvertterilla varmistettiin konvertterien keskusoperaattorilta, että koe voidaan toteuttaa ja näytteet ottaa. Puhalluksen päätyttyä konvertterien paikallisvalvomon operaattori kaatoi konvertterin kaatokopista panoksen loppukuonan hallipataan ja otti siitä näytteen. Kuonankaadon jälkeen blisterikupari kaadettiin hallipatoihin ja siirrettiin anodiuniin. Operaattori otti näytteen kaadon aikana myös blisterikuparista. Blisterinäyte otettiin vasta kolmannesta padasta, jotta näytteeseen päätyvän kuonan määrä saatiin minimoitua.

Konverttereilla näytteet otettiin tarkoitukseen valmistetuilla pitkävartisilla näytekauhoilla. Ennen näytteenottoa kauhat käsiteltiin valimossa käytettävällä muottimaalilla näytteiden irrottamisen helpottamiseksi. Käsittelyn jälkeen kauhojen annettiin kuivua kunnolla, jotta vesi ei aiheuttaisi sulan roiskumisvaaraa. Loppukuonanäytteiden annettiin jäähtyä ilmassa, ja blisterinäytteet jäähdytettiin vesisangossa.

### 5.2.2 Näytteenotto anodiuneilta

Kun blisterikupari oli siirretty konvertterista anodiuniin, varmistettiin anodiunioperaattorilta, että voidaan ajaa haluttu koepiste. Hapetusvaiheen valmistuttua operaattori otti anodiunikuonasta näytteen tarkoitukseen suunnitellulla muottimaalatulla kauhalla. Anodiunikuonanäytteet jäähdytettiin ilmassa, mutta yhdestä ajopisteestä otettiin myös vesijäähdytteinen näyte. Osa anodiunioperaattoreista otti näytteen kuonankaadosta. Suurin osa operaattoreista otti näytteen kuitenkin uunissa olevasta näytteenottoaukosta, koska kuonankaadon yhteydessä otetussa näytteessä on heidän mukaansa uunin kääntämisen seurauksena tapahtuvasta faasien sekoittumisesta johtuen todennäköisemmin kuparia.

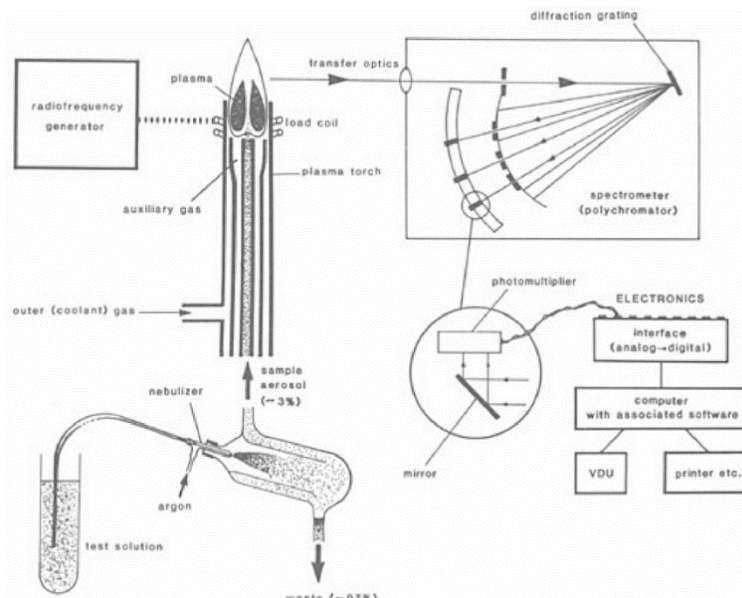
### 5.3 ICP-OES

Otetut näytteet lähetettiin Outotec Research Centerin laboratorioon kemiallisia analyyseja varten. Näytteistä analysoitiin kuparin, nikkelin, koboltin, lyijyn, sinkin, seleenin, arseenin, antimonin ja vismutin pitoisuudet induktiivisesti kytkettyä plasmaa hyödyntävällä optisella emissiospektrometrillä (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES*). Analyyseissä käytetty ICP-OES laitteisto Thermo Scientificin valmistama iCap 7600 Duo -mallinen analysaattori [48].

Induktiivisesti kytketty plasma (*Inductively coupled plasma, ICP*) on paljon käytetty menetelmä alkuainepitoisuuksien määrittämiseen. Spektrometriin liitettynä sen avulla pystytään määrittämään pienestä määrästä näytettä lähes kaikki alkuaineet pienimmillään 1–100 µg/l pitoisuuksissa. ICP:tä käytetään laajasti myös ionilähteenä massaspektrometrianalyyseissä (ICP-MS). [49, s. 1]

Jotta haluttu näyte voidaan analysoida ICP-menetelmällä, se täytyy ensin saattaa sellaiseen muotoon, että se voidaan kuljettaa kaasuvirtauksen avulla plasmapolttimeen. Tavallisesti näytteinä käytetään liuoksia, mutta myös kaasumaiset tai hyvin hienoksi jauhetut kiinteät näytteet ovat mahdollisia. [50, s. 13–14] (s. 13–14) Kiinteitä näytteitä tutkittaessa voidaan käyttää myös laserablaatiomenetelmää, jossa näytteen

pinnasta irrotetaan laserin avulla hiukkasia, jotka johdetaan kantajakaasun mukana plasmapolttimen liekkiin [50, s. 299]. Näyte syötetään sumutteena kantajakaasuun, joka kuljettaa sen mukanaan plasmapolttimen liekkiin. Liekin lämpötila on niin korkea, että se ionisoi näytteen osittain. Näytteen atomien ja ionien viritystilan purkautuessa ne emittoivat valoa, joka muunnetaan sähköiseksi signaaliksi spektrometrin elektronimonistimella. Signaalia verrataan standardiliuoksella saatuun tulokseen, jolloin tutkitun alkuaineen pitoisuus näytteessä saadaan määritettyä. [49] ICP-laitteiston periaatepiirros on esitetty kuvassa 33.



Kuva 33. ICP-laitteiston periaatepiirros. [49, s. 10]

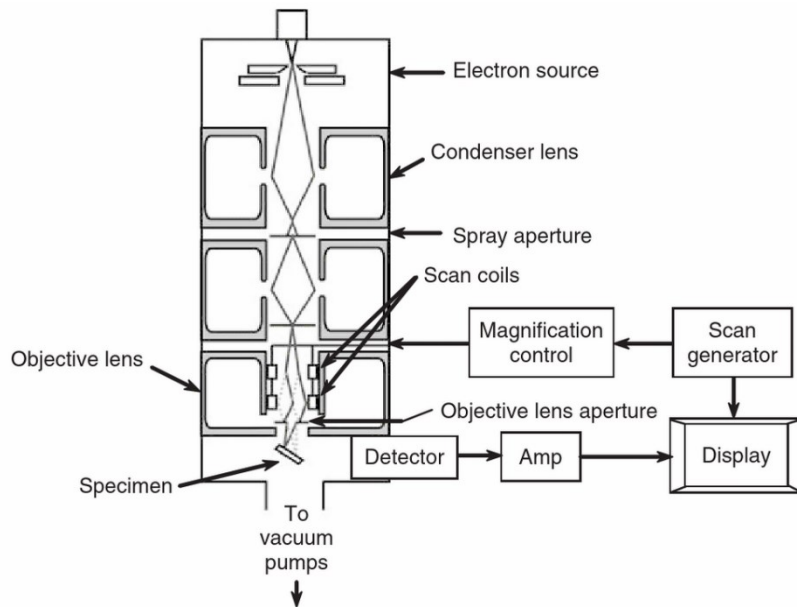
Plasmapolttin koostuu kvartsiputkista, joiden läpi kantajakaasuna käytetty argon virtaa. Plasmapolttimen yläosan ympärillä kulkee induktiokäämi, joka on yhdistetty radiotaajuusgeneraattoriin. Radiotaajuusgeneraattori tuottaa käämiin korkean taajuu- den vaihtovirran, joka synnyttää plasmapolttimeen magneettikentän, joka puolestaan indusoi sähkövirran polttimessa virtaavaan argoniin. Sähkövirta on niin voimakas, että se ionisoi kaasun ja muodostaa hyvin kuuman plasman. [51, s. 2–4]

## 5.4 SEM-EDS

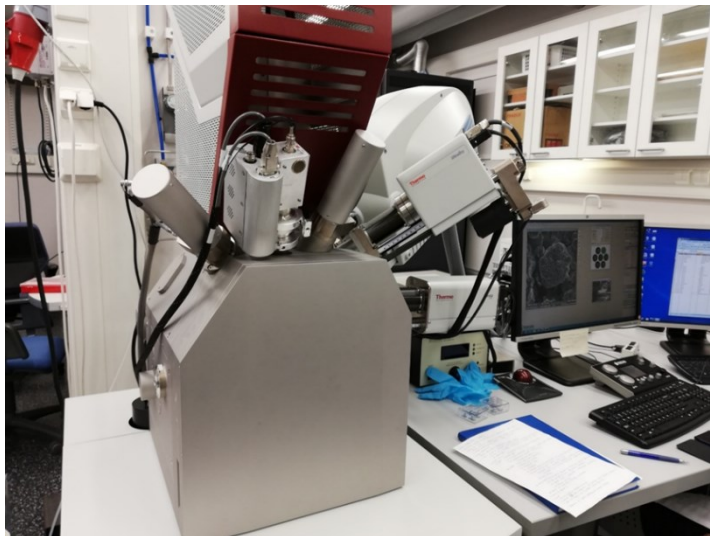
Kolmesta loppukuonanäytteestä ja neljästä anodiunikuonanäytteestä valmistettiin yliopistolla myös pienemmät näytteet pyyhkäisyelektronimikroskooppitarkastelua varten (*Scanning electron microscopy*, SEM). Elektronimikroskooppikuvista tunnistettiin näytteiden mikrorakenteen faasit ja määritettiin faasikohtaiset alkuainepitoisuudet laitteeseen liitettyllä energiadiispersiivisellä röntgenanalysaattorilla (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*, EDS).

SEM–EDS -menetelmällä analysoitavat kuonakimpaleet murskattiin vasaralla, jotta niistä saatiin sopivan kokoiset kappaleet analyysiä varten. Kappaleet valettiin epoksiin ja niiden annettiin jähmettyä yön yli. Epoksiin valettujen näytteiden pinta hiottiin tasaiseksi piikarbidisella hiomapaperilla ja kiillotettiin timanttipastalla. Ennen analysointia näytteet päällystettiin ohuella hiilikerroksella, jotta koko epoksinapin pinta saatiin sähköä johtavaksi.

Elektronimikroskoopin periaatepiirros on esitetty kuvassa 34. Laitteiston kaksi pääosaa ovat elektronitykki ja ohjauspaneeli. Elektronitykki koostuu elektronilähteestä (katodi) ja kahdesta tai useammasta elektronilinsistä, joilla elektronisuihkua ohjataan. [52] Tässä työssä käytetyssä Tescan MIRA 3 elektronimikroskoopissa (kuva 35) on Schottky-tyyppinen kenttäemissioelektronilähde [53]. Elektronimikroskoopin alaosassa on lisäksi tyhjiöpumppu, jonka avulla laitteen sisällä oleva ilmanpaine saadaan laskettua tasolle  $10^{-5}$  Pa. Alhaisen paineen vuoksi mikroskoopin sisällä ei juurikaan ole kaasumolekyylejä, jotka voisivat vuorovaikuttaa elektronisuihkun kanssa ja heikentää muodostuvan kuvan laatua. Elektronimikroskoopin ohjauspaneeli koostuu näytöstä, säätimistä ja näppäimistöä, joilla mikroskooppia ohjataan. [52, s. 21–14]



Kuva 34. Elektronimikroskoopin periaatepiirros [54, s. 20].



Kuva 35. Työssä käytetty SEM-EDS -analyysilaitteisto: Tescan MIRA 3 FE-SEM, johon on kytketty Thermo Fisher UltraDry EDS-detektori. [55]

Mikroskoopin elektronilähde tuottaa elektroneja ja kiihdyttää ne 0,1–30 keV energiaan, ja syntynyt elektronisäde kohdistetaan linssien avulla tutkittavan näytteen pintaan. Viimeisen linssin sisällä on poikkeutuslaitteisto, joka koostuu kahdesta parista

sähkömagneettisia poikkeutuskeloja. Poikkeutuskelojen avulla elektronisuihku ohjataan pyyhkäisemään näytteen pintaa, jolloin saadaan muodostettua kuva halutusta alueesta. Kuvan suurenoksen muuttaminen tapahtuu poikkeutuskelojen jännitteen muutoksen avulla. Korkeammalla jännitteellä kelat poikkeuttavat elektronisädettä enemmän, jolloin säde pyyhkäisee laajempaa aluetta näytteestä, ja muodostuvan kuvan suurennos on pienempi. Vastaavasti jännitteen pienentäminen tuottaa kuvan suuremmalla suurenoksella. [52, 21–24] Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla voidaan tutkia näytteitä parhaimmillaan noin 50 000-kertaisella suurenoksella [56, s. 101].

Osueksaan näytteen pintaan elektronisuihkun elektronit vuorovaikuttavat sen kanssa hieman eri tavoin osumakohdasta riippuen. Elektronien ja pinnan vuorovaikutuksen seurauksena muodostuu elektroneja, joista SEM-kuvien kannalta merkittävimmät ovat sekundääriset elektronit ja takaisinsironneet elektronit. Näytteestä lähtevät elektronit kerätään kokoojan läpi detektoriin, jossa ne kulkevat tuikelevyn, elektronimonistimen ja vahvistimen kautta katodisädeputkelle, joka muodostaa signaalista näkyvän kuvan. [52, s. 21–24]

Elektronisäde tuottaa näytteeseen osueksaan elektronien lisäksi myös röntgenfotoneita. Vuorovaikuttaessaan näytteessä olevan atomin kanssa elektronisäteen elektroni voi virittää atomin elektronin korkeampaan energiatilaan, joka purkautuessaan emittoi energiatilojen erotuksen suuruisen röntgenfotonin. Koska elektronin mahdolliset energiatilat ovat alkuainekohtaiset, myös emittoituvan fotonin energia riippuu alkuaineesta. Näin ollen näytteessä olevia alkuaineita voidaan tunnistaa mittaamalla emittoituneiden röntgenfotonien energiat. [52, s. 274–275]

Näytteestä emittoituneiden röntgenfotonien energia on mahdollista määrittää EDS-analysaattorilla. Pyyhkäisyelektronimikroskoopeissa käytetään nykyään SDD-tyyppisiä detektoreita (*Silicon Drift Detector*), joiden etuna vanhempiin Si(Li) –detektoreihin (litiumilla päällystetty piikide) verrattuna on vähäisempi jäähdytyksen tarve. Si(Li) –detektorit vaativat toimiakseen nestetyyppijäähdytyksen, kun nykyisille SDD-detektoreille riittää Peltier-tyyppinen jäähdytys. [55] Kun fotoni osuu analysaattorin puolijohdekiteeseen, se annihiloituu ja siirtää kiteessä olevia elektroneja johtavuusvyölle,

jolloin valenssivyölle jää vastaavasti aukkoja. Puolijohdeatomi päättyy virittyneeseen tilaan, jonka purkautuminen aiheuttaa analysaattoriin sähkövarauksen. Sähkövaraus muutetaan edelleen jännitteeksi, jonka perusteella röntgenfotonin emittoinut atomi tunnistetaan. [52, s. 297–302]

EDS-detektorin määrittystarkkuus on selvästi heikompi kuin esimerkiksi ICP–OES –menetelmällä. Sillä pystytään määrittämään alkuaineiden pitoisuuksia noin 0,1 m-% tarkkuudella, mutta erityisesti kevyitä alkuaineita kuten happea määritettäessä tarkkuus on heikompi. [57, s. 200] Lisäksi EDS:llä voidaan tarkastella pienimmillään 1µm x 1µm kokoisia alueita kerrallaan, joten tätä pienempien alueiden tai faasien analyysit eivät ole tarkkoja [57, s. 171].

## 5.5 Muut analysointimenetelmät

ICP–OES -menetelmällä tehtyjen analyysien lisäksi näytteille tehtiin Outotec Research Centerillä myös muita analyyskejä. Blisterinäytteistä, joiden lyijypitoisuus oli alle määrittämissä, lyijy määritettiin induktiivisesti kytkettyä plasmaa ionilähteenä käyttävällä massaspektrometrillä (*Inductively coupled plasma–mass spectrometry*, ICP–MS), jonka malli on Thermo Scientific iCAP Q [48].

Anodiunikuonanäytteiden piidioksidipitoisuudet määritettiin sulattamalla osa näytteestä natriumhydroksidisulatteella. Syntynyt yhdiste pelkistettiin, minkä jälkeen piidioksidipitoisuus määritettiin kolorimetrisesti San++ Segmented Flow Analyzer -analysaattorilla. [48]

Blisterinäytteiden rikki- ja raudanpitoisuus määritettiin polttamalla blisterinäytteestä porattuja lastuja kiihdytinaineena toimivan volframin ja raudan kanssa. Analyysissä käytettiin Eltra CS2000 -mallista induktio-uunia. [48]



## 6 Tulokset

Tässä luvussa esitellään työssä eri menetelmillä saadut tulokset. Ensin esitellään näytteen kemialliset analyysit ja niistä lasketut jakautumiskertoimet, minkä jälkeen tunnistetaan ja nimetään näytteistä otetuissa SEM-kuvissa näkyviä faaseja.

### 6.1 Kemiallisten analyysien tulokset

Taulukoissa 2 ja 3 on esitetty blisterikuparinäytteiden ja konvertoinnin loppukuononäytteiden kemialliset analyysit. Koepisteen 5 ajoarvoilla tehtiin kaksi koeajoa, joista molemmista otettiin näytteet. Pisteet on merkitty taulukoihin ja kuviin nimillä 5a ja 5b. Pisteessä 5a anodiuunin pohjalla oli jo edellisen konvertteripanoksen blisteriä, joten piste on jätetty pois kuvista, joissa on esitetty anodiuunin jakautumiskertoimia. Lisäksi koboltin ja sinkin pitoisuudet blisterissä ovat alle määrittämissä lähes jokaisessa koepisteessä, joten niistä määritetyt jakautumiskertoimet perustuvat vain loppukuonan pitoisuuksien muutoksiin, ja jakautumiskertoimet ovat näin ollen vain suuntaa antavia. Koepisteiden ajotavat ovat taulukoissa ja kuvaajissa merkinnällä ”konvertoinnin ajotapa/anodiuunin hapetusvaiheen ajotapa”.

Taulukko 2. Blisterikuparinäytteiden alkuainepitoisuudet.

Koepiste	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Se (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)	S (%)
1. Yli/Yli*	<0,002	0,36	>99,0	<0,002	0,14	0,079	0,020	0,019	0,030	0,010
2. Yli/Yli	<0,002	0,49	95,7	0,002	0,17	0,090	0,026	0,020	0,037	0,015
3. Yli/Norm.	<0,002	0,35	>99,0	<0,002	0,14	0,082	0,020	0,015	0,038	0,022
4. Norm./Yli	<0,002	0,32	96,8	<0,002	0,19	0,080	0,023	0,014	0,050	0,028
5a. Norm./Norm.	<0,002	0,43	>99,0	<0,002	0,21	0,083	0,030	0,020	0,045	0,017
5b. Norm./Norm.	<0,002	0,34	95,9	0,002	0,14	0,059	0,015	0,008	0,053	0,012

Taulukko 3. Loppukuonanäytteiden alkuainepitoisuudet.

Koepiste	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Se (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)
1. Yli/Yli*	0,115	3,37	54,3	0,945	0,342	0,17	0,132	1,71	0,066
2. Yli/Yli	0,158	4,39	38,7	1,290	0,236	<0,08	0,120	2,48	0,062
3. Yli/Norm.	0,104	4,19	44,6	0,932	0,258	0,08	0,099	1,29	0,062
4. Norm./Yli	0,095	2,56	36,6	1,110	0,130	<0,08	0,077	1,64	0,071
5a. Norm./Norm.	0,148	3,87	42,0	0,981	0,173	<0,08	0,136	2,04	0,065
5b. Norm./Norm.	0,086	2,62	51,6	0,822	0,346	0,10	0,144	1,17	0,131

Taulukossa 4 on esitetty anodiunikuonanäytteiden kemialliset analyysit. Blisteri- ja loppukuonanäytteistä poiketen anodiunikuonanäytteistä määritettiin myös raudan ja piidioksidin pitoisuudet. Tähdellä merkitty näyte poikkeaa muista siten, että kyseisen koepisteen kohdalla anodiuniin pyrittiin siirtämään konvertterista mahdollisimman vähän loppukuonaa blisterikuparin mukana. Anodiunin kuparifaasista ei otettu erikseen näytteitä kuonanäytteen oton yhteydessä, vaan tulosten laskemiseen on käytetty anodikuparista valun yhteydessä otettujen näytteiden analyysijä. Anodikuparista ei analysoitu kobolttia tai sinkkiä. Anodikuparin analyysit on esitetty taulukossa 5.

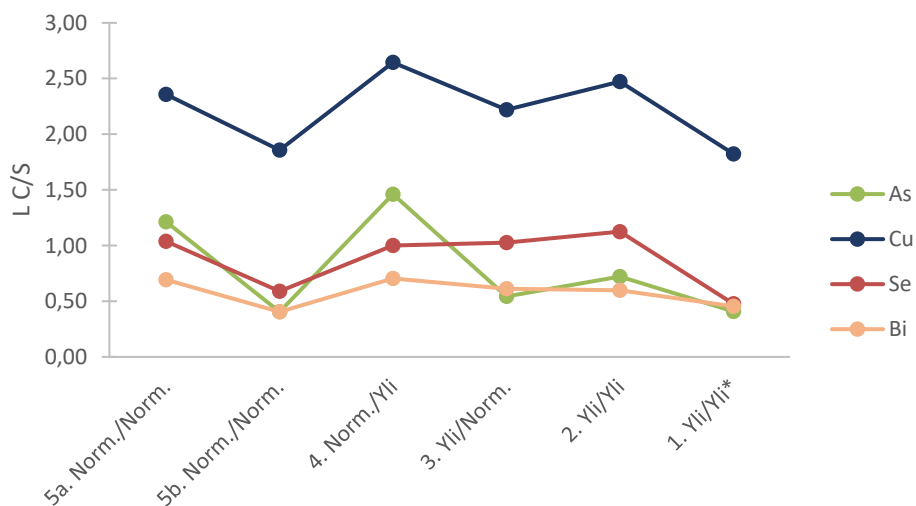
Taulukko 4. Anodiunikuonanäytteiden alkuainepitoisuudet.

Koepiste	Fe (%)	Co (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Se (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
1. Yli/Yli*	11,10	0,105	3,32	50,2	0,896	0,312	0,12	0,121	1,46	0,065	14,2
2. Yli/Yli	12,80	0,112	3,58	44,5	0,990	0,324	0,10	0,133	1,35	0,078	16,3
3. Yli/Norm.	14,55	0,112	3,63	42,7	1,055	0,223	0,08	0,084	1,12	0,069	18,2
4. Norm./Yli	9,40	0,077	3,83	48,5	0,733	0,383	0,14	0,105	0,92	0,110	9,3
5a. Norm./Norm.	8,74	0,085	2,45	53,8	0,759	0,456	0,17	0,180	1,15	0,087	13,5
5b. Norm./Norm.	15,10	0,108	3,16	38,6	1,140	0,205	0,08	0,101	1,25	0,116	21,7

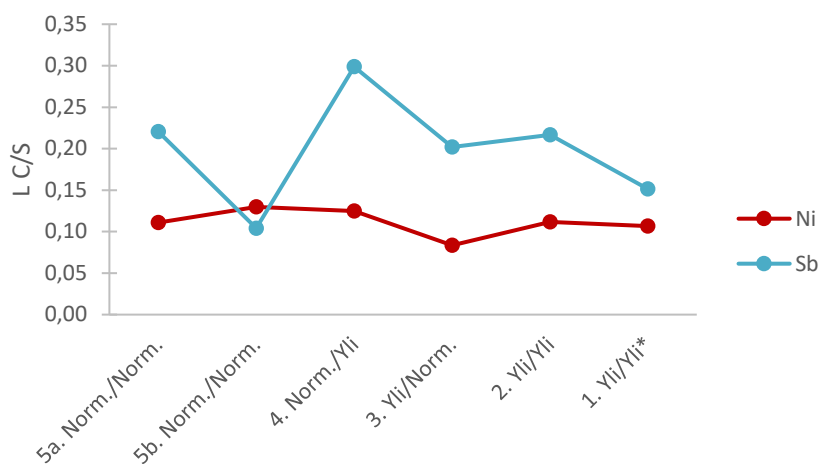
Taulukko 5. Anodikuparinäytteiden alkuainepitoisuudet.

Koepiste	Ag (ppm)	Pb (ppm)	As (ppm)	Sb (ppm)	Bi (ppm)	Ni (%)	Te (ppm)	Se (ppm)	O2 (%)
1. Yli konv. Yli AU*	704	395	1357	222	256	0,52	177	733	0,16
2. Yli. konv. Yli. AU	715	530	1457	205	296	0,56	201	703	0,17
3. Yli konv. Norm. AU	735	441	1446	175	311	0,51	190	811	0,16
4. Norm. konv. Yli AU	731	313	1561	191	349	0,42	183	647	0,14
5a. Norm. konv. Norm AU.	710	481	1785	273	291	0,61	189	763	0,16
5b. Norm. konv. Norm. AU	826	225	1351	185	421	0,39	217	633	-

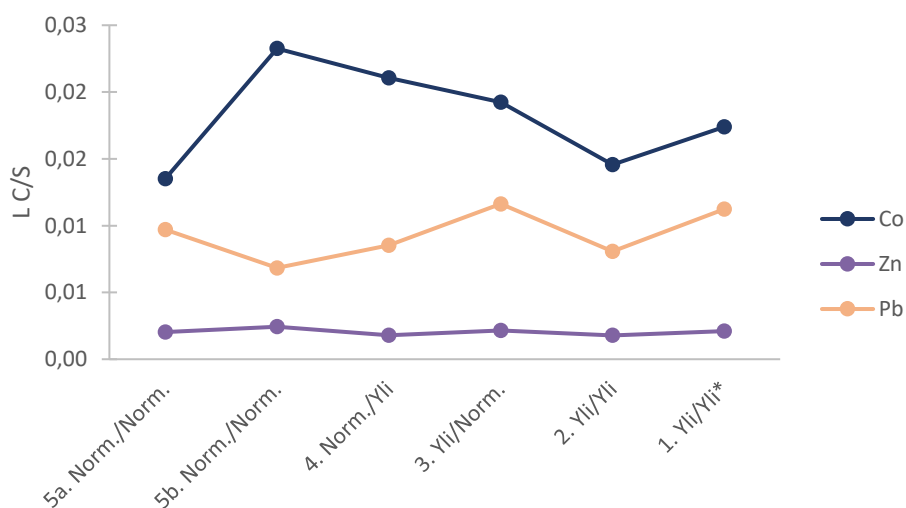
Alkuaineiden jakautumiskertoimet konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa on esitetty kuvissa 36–38, ja jakautumiskertoimet anodiunin hapetusvaiheessa on esitetty kuvissa 39 ja 40. Jakautumiskertoimet on esitetty myös taulukkomuodossa liitteessä 1.



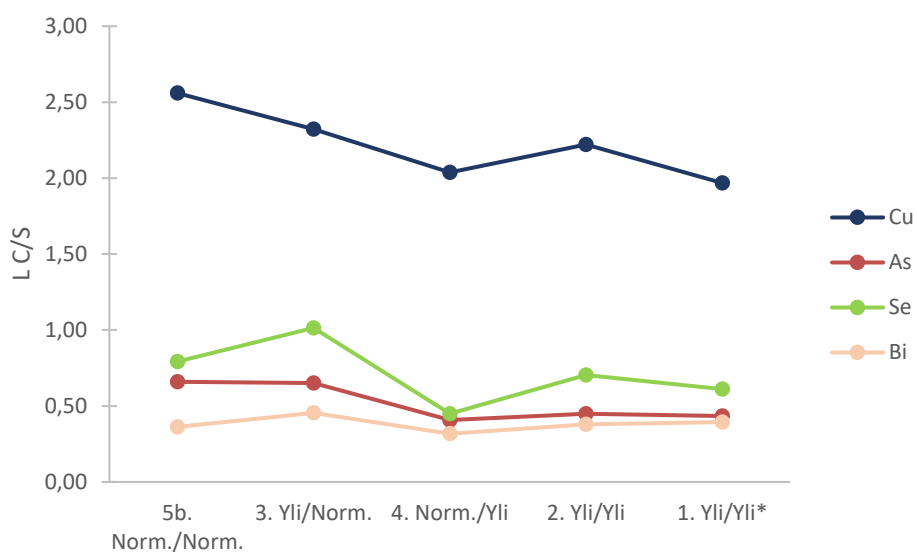
Kuva 36. Arseenin, kuparin, seleenin ja vismutin jakautumiskertoimet blisterikuparin ja loppukuonan välillä eri koepisteissä rikkaaksipuhallusvaiheessa eri koepisteissä.



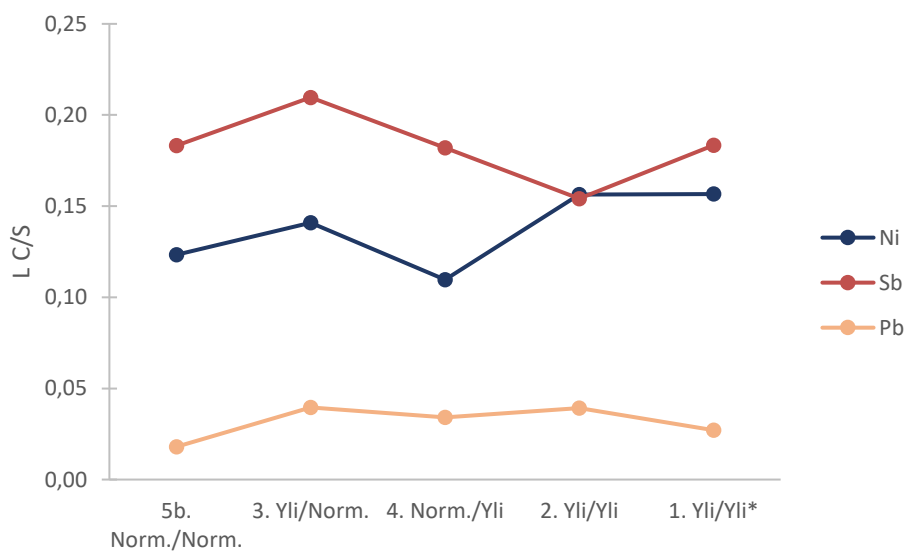
Kuva 37. nikkelin ja antimonin jakautumiskertoimet blisterikuparin ja loppukuonan välillä eri koepisteissä rikkaaksipuhallusvaiheessa eri koepisteissä.



Kuva 38. Koboltin, sinkin ja lyijyn jakautumiskertoimet blisterikuparin ja loppukuonan välillä eri koepisteissä rikkaaksipuhallusvaiheessa eri koepisteissä.



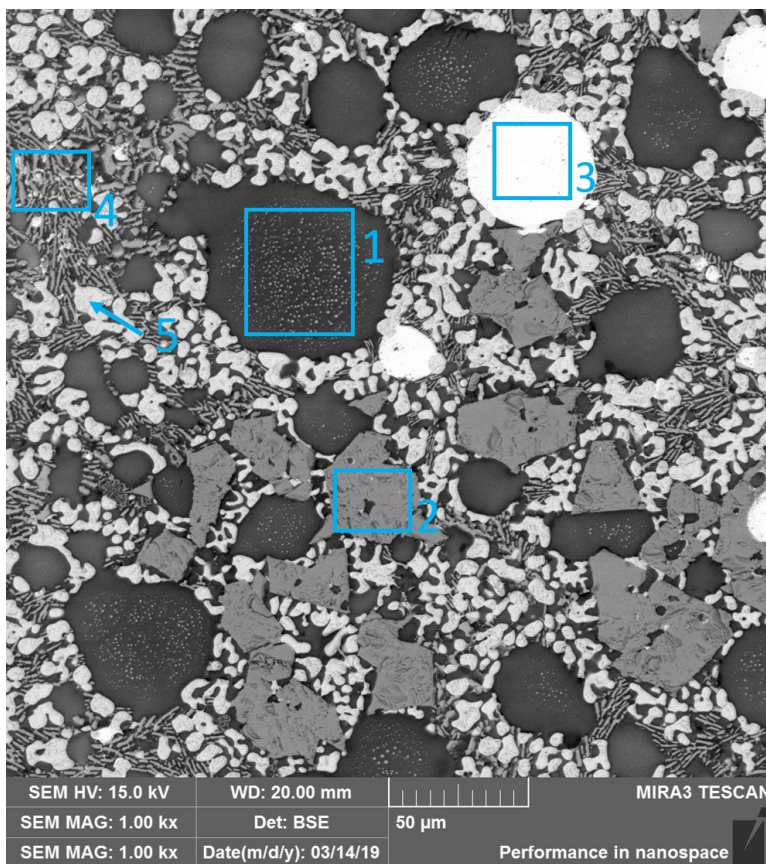
Kuva 39. Kuparin, arseenin, seleenin ja vismutin jakautumiskertoimet kuparin ja kuonan välillä eri koepisteissä anodiuniprosessin hapetusvaiheessa.



Kuva 40. Nikkelin, antimonin ja lyijyn jakautumiskertoimet kuparin ja kuonan välillä eri koepisteissä anodiuniprosessin hapetusvaiheessa.

## 6.2 SEM–EDS-analyysin tulokset

Kuvissa 41–44 on esitetty SEM:llä otettuja kuvia konvertoinnin loppukuonan rakenteesta ja tunnistettu niistä kuonan sisältämiä faaseja. Samat faasit esiintyvät myös anodiunikuonassa hieman eri suhteissa. Faasien koostumuksesta puhuttaessa kaikki tekstissä mainitut pitoisuudet ovat massaprosentteina, ellei toisin mainita. Lisää kuvia ja analyysseja kuonanäytteiden mikrorakenteesta on esitetty liitteissä 2 ja 3.

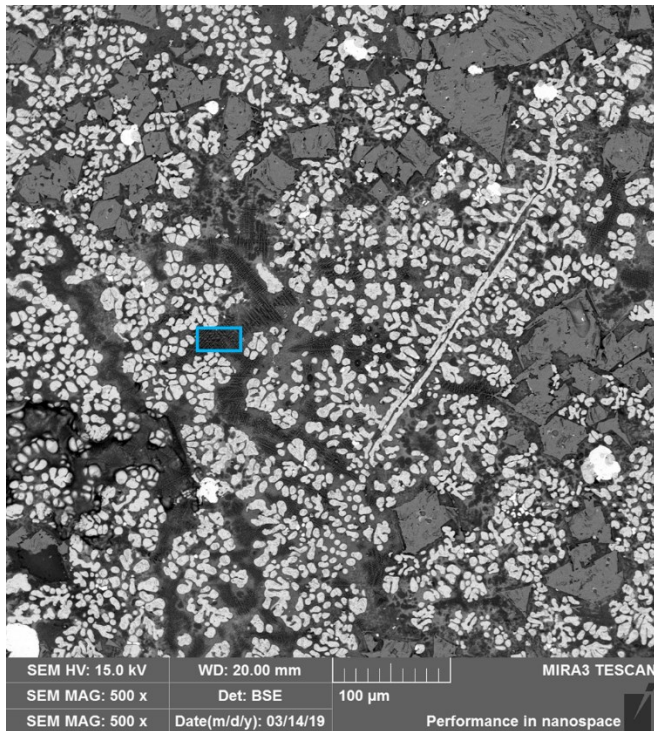


Kuva 41. Konvertoinnin loppukuonan mikrorakenne. Kuvan faasit on korostettu ja numeroitu.

Kuvan 41 faasit ovat seuraavat:

- 1) Silikaattinen faasi, joka koostuu lähinnä piidioksidista, kuparista ja lyijystä (25 % Si, 13 % Cu, 8 % Pb). Faasi esiintyy pääosin pieninä tummina alueina, joista osassa on valkoisia pisteitä.
- 2) Nikkeliferriitti ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), joka sisältää 21 % nikkeliä, 46 % rautaa ja 26 % happea. Faasi on kuvissa harmaina selkeästi erottuvina alueina. Faasin alkuainekoostumus vastaa hyvin nikkeliferriitin teoreettista koostumusta (25 % Ni, 48 % Fe, 27 % O).
- 3) Kuparipisara, jonka kuparipitoisuus on noin 98 %. Pisarat näkyvät kuonan rakenteessa kirkkaina valkoisina alueina.
- 4) Rautasilikaattinen faasi, joka koostuu pääosin raudan, piin ja kuparin oksideista (18 % Fe, 17 % Si, 23 % Cu, 31 % O). Faasi on rakenteeltaan juovikas kahden faasin yhdistelmä, joka sisältää vaaleanharmaata ja tummaa faasia. Faasin rautapitoisuus on selvästi matalampi kuin fajaliitin teoreettinen koostumus (55 % Fe, 31 % Si, 14 % O).
- 5) Kuparioksidifaasi, joka sisältää 89 % kuparia ja 9 % happea. Faasi on nikkeliferriittiä vaaleampi ja sitä on kuonassa suuria määriä pieninä pisaroina.

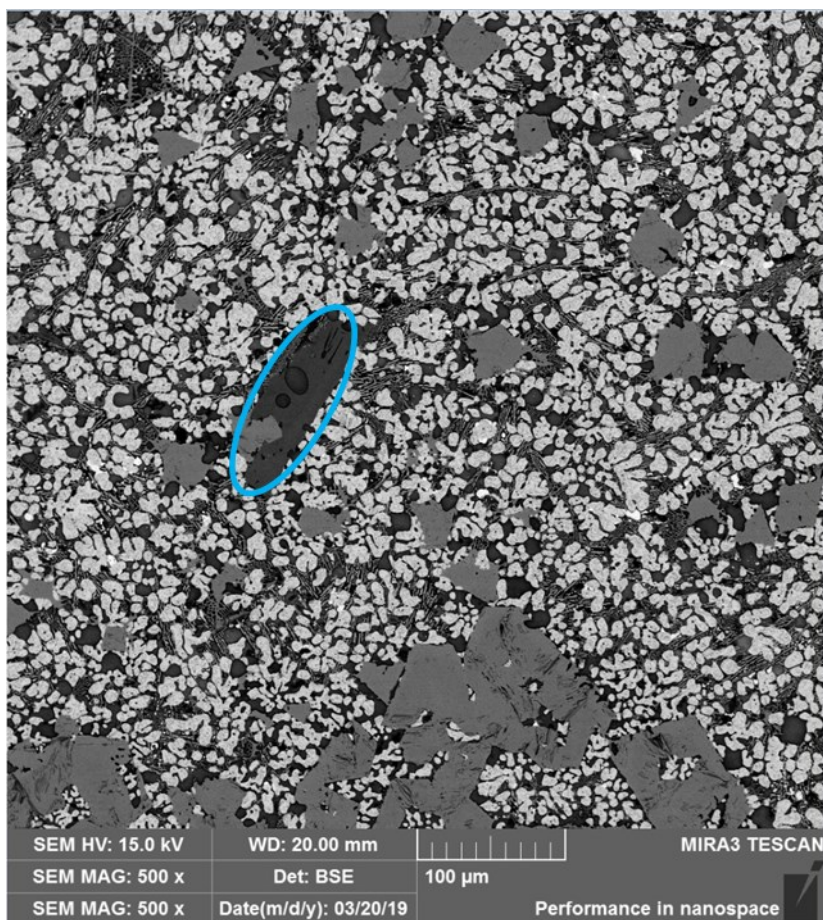
Lisäksi kuvasta 42 on korostettu osa spinellirakenteisesta faasista, joka sisältää 25 % rautaa, 36 % happea ja 20 % piitä, ja lisäksi muutamia prosentteja kuparia, nikkeliä, sinkkiä ja lyijyä. Faasi näkyy kuvassa tummana, mutkittelevana juovana, jota ympäröi harmaa alue. Faasin koostumus ei täsmää magnetiitin (72 % Fe, 28 % O) eikä fajaliitin kanssa. On mahdollista, että faasi sisältää kumpaakin edellä mainittua yhdessä muiden alkuaineiden oksidien kanssa.



Kuva 42. Konvertoinnin loppukuonan mikrorakenne. Kuvasta on korostettu osa tummasta haaroittuneesta spinellifaasista.

Kuvassa 43 on esitetty kuva anodiunikuonan mikrorakenteesta. Kuvasta on korostettu faasi, jonka koostumus on 37 % Ni, 33 % O ja 14 % Si, mikä viittaa jonkinlaiseen nikkelisilikaattiin. Lisäksi faasi sisältää muutamia prosentteja magnesiumia, rautaa, kuparia ja sinkkiä. Kyseinen faasi on nikkeliferriittiä tummempi, ja sitä esiintyy kuonassa satunnaisesti melko suurina yksittäisinä alueina.





Kuva 43. Anodiunikuonan mikrorakenne, josta on korostettu tumma, runsaasti nikkeliä sisältävä faasi.

Kuvassa 44 on esitetty SEM:llä otettu kuva anodiunikuonan seassa olevasta kupari-pisarasta. Kuvan kontrastia on muutettu faasien erottamiseksi, minkä takia kupari on kuvassa harmaata. Pisara on pääosin lähes puhdasta kuparia, mutta siitä on erotettavissa lisäksi kaksi erillistä faasia:

- 1) Kuparioksidifaasi, jonka koostumus on noin 89 % Cu ja 11 % O. Faasi näkyy kuvassa pieninä tummina alueina.
- 2) Kuparissa olevat oksidisulkeumat. Sulkeumat sisältävät kuparihakuisia epäpuhtauksia kuten nikkeliä, arseenia, antimonia, lyijyä, vismuttia, seleeniä ja telluuria hyvin vaihtelevissa pitoisuuksissa. Sulkeumat näkyvät kuvassa pieninä valkoisina pisteinä.



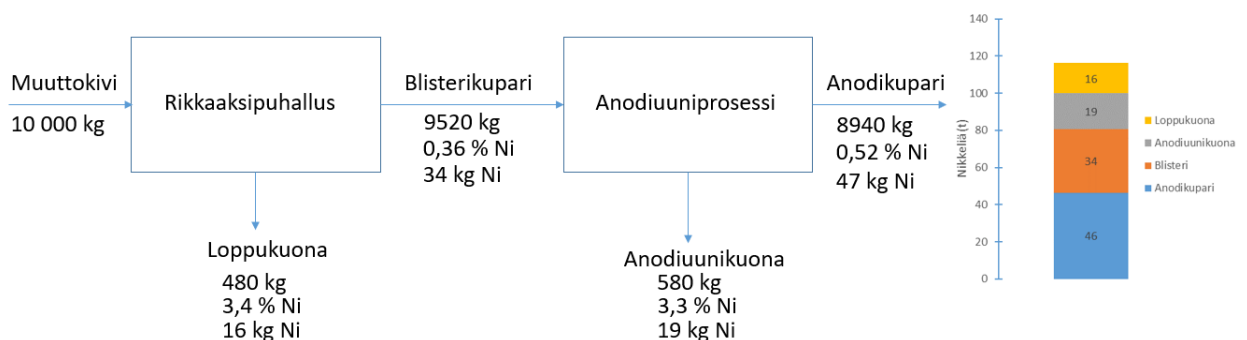
Kuva 44. Anodiunikuonassa olevan kuparipisaran mikrorakenne, josta on korostettu tumma kuparioksidifaasi ja valkoinen oksidisulkeuma.

## 7 Tulosten käsittely

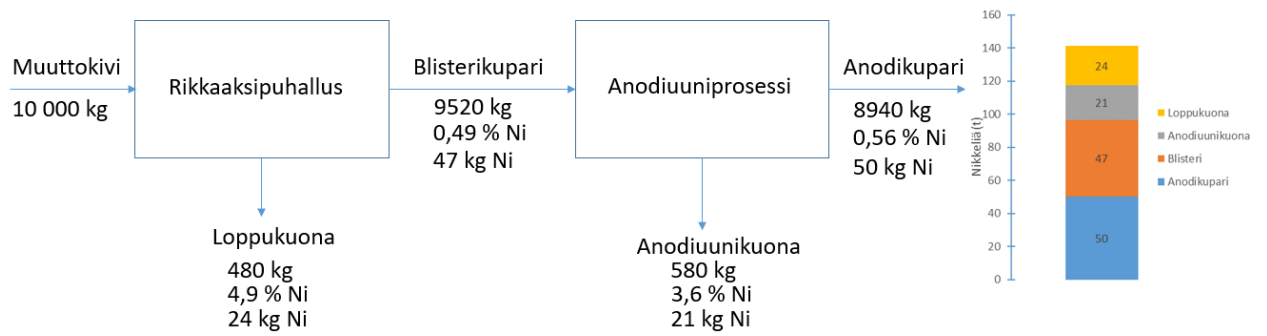
Tässä luvussa käsitellään edellisessä luvussa esiteltyjä tuloksia. Ensin esitellään analyysituloksista lasketut taseet nikkeliille ja lyijylle konvertoinnin rikkaaksipuhalluksen ja anodiuniprosessin välillä. Seuraavaksi käsitellään rikkaaksipuhallusvaiheen ja anodiunin hapetusvaiheen jakautumiskertoimia, minkä jälkeen siirrytään anodiunin hapetusvaiheessa nikkelin käyttäytymiseen vaikuttaviin tekijöihin. Lopuksi käsitellään tutkittujen alkuaineiden sitoutumista kuonien faaseihin sekä arvioidaan työhön liittyviä virhelähteitä.

### 7.1 Analyysituloksista lasketut taseet nikkeliille ja lyijylle

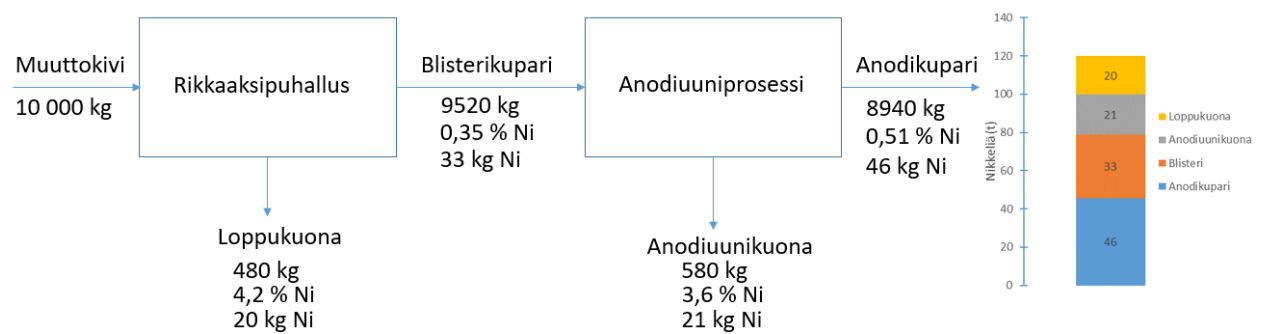
Analyysitulosten ja Boliden Harjavallan prosessidatan perusteella laskettiin nikkelin ja lyijyn massataseet konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheen ja anodiuniprosessin välillä. Nikkelin massataseet eri koepisteille on esitetty kuvissa 45–49. Kirjallisuudessa esitettyjen jakautumiskertoimien [10,23] perusteella laskettu lyijyn teoreettinen tase on esitetty kuvassa 50. Analyysituloksista lasketut lyijyn massataseet on esitetty kuvissa 51–55. Taseissa ei ole otettu huomioon prosesseissa tapahtuvaa rikin hapettumista ja siirtymistä kaasufaasiin, mikä vähentää taseiden tarkkuutta jonkin verran.



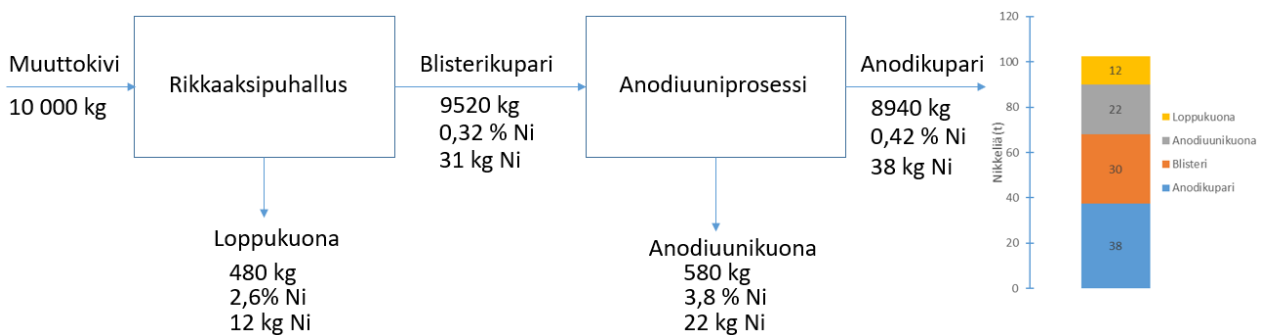
Kuva 45. Koepisteen 1 analyyseistä laskettu nikkelitase. Ylipuhallus konvertoinnissa. Pitkä hapetus anodiunissa. Mahdollisimman vähän loppukuonaa anodiuniin.



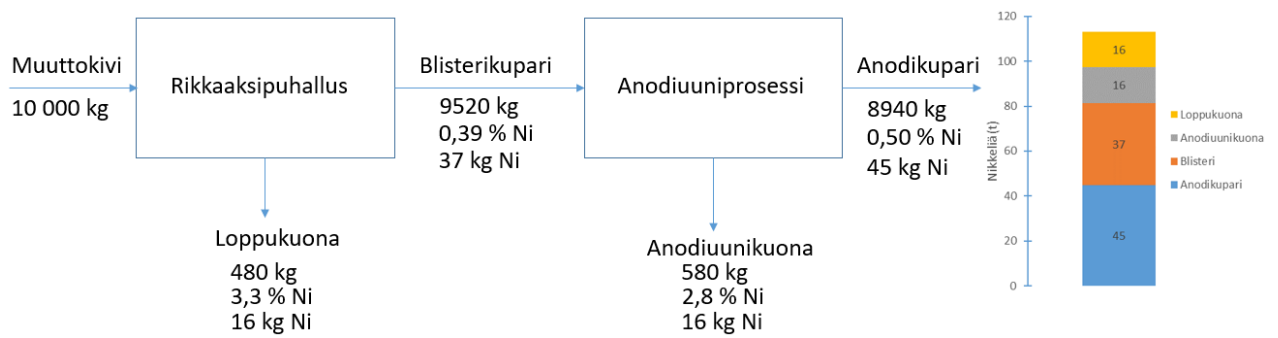
Kuva 46. Koepisteen 2 analyyseistä laskettu nikkelitase. Ylipuhallus konvertoinnissa. Pitkä hapetus anodiunissa.



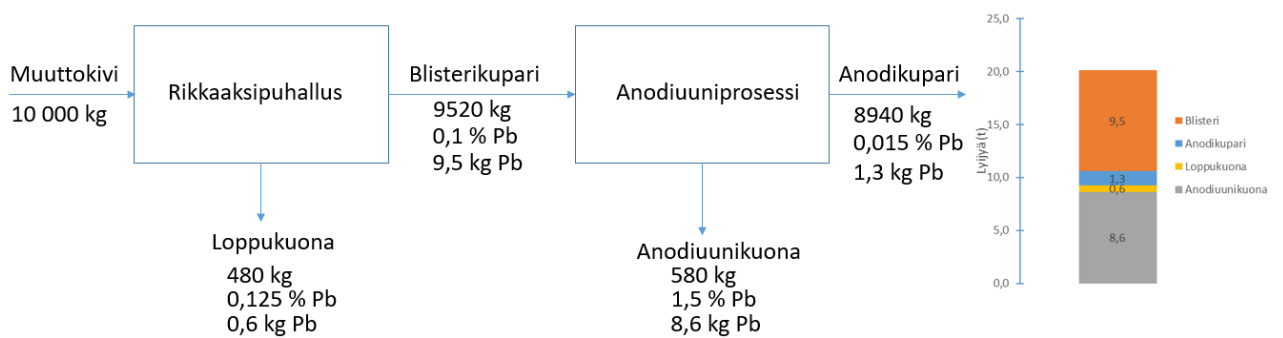
Kuva 47. Koepisteen 3 analyyseistä laskettu nikkelitase. Ylipuhallus konvertoinnissa. Normaali hapetus anodiunissa.



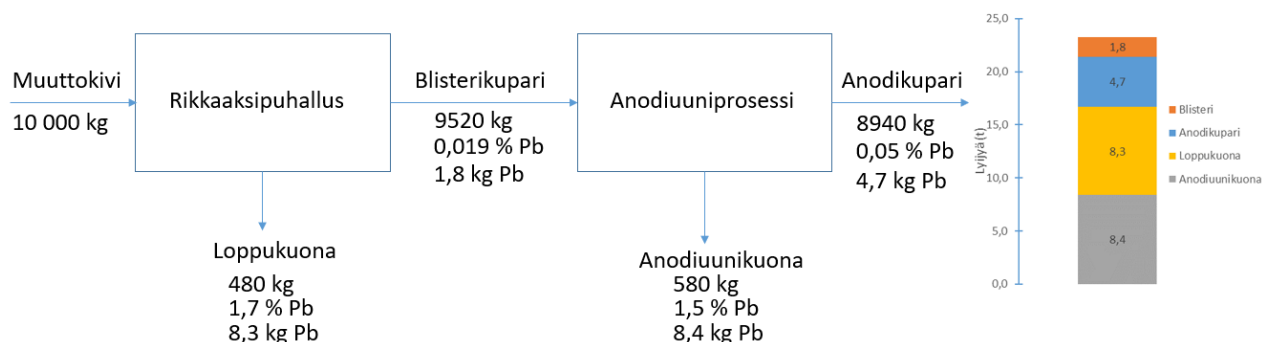
Kuva 48. Koepisteen 4 analyyseistä laskettu nikkelitase. Normaali puhallus konvertoinnissa. Pitkä hapetus anodiunissa.



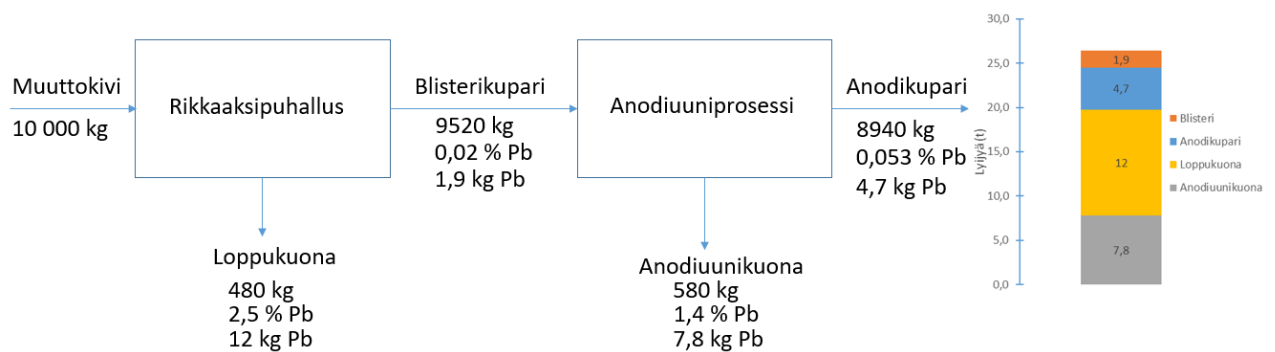
Kuva 49. Koepisteen 5 analyyseistä laskettu nikkelitase. Normaali puhallus konvertoinnissa. Normaali hapetus anodiunissa.



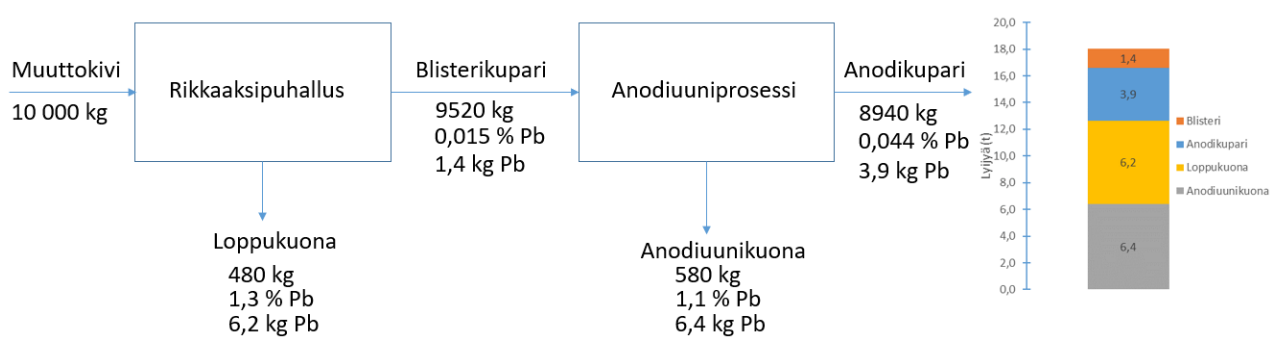
Kuva 50. Boliden Harjavallan prosessidatan avulla laskettu teoreettinen lyijytase. Materiaalivirtojen lyijypitoisuudet ovat mielivaltaisia, mutta niiden keskinäiset suhteet on laskettu kirjallisuudessa esitettyjen jakautumiskertoimien perusteella.



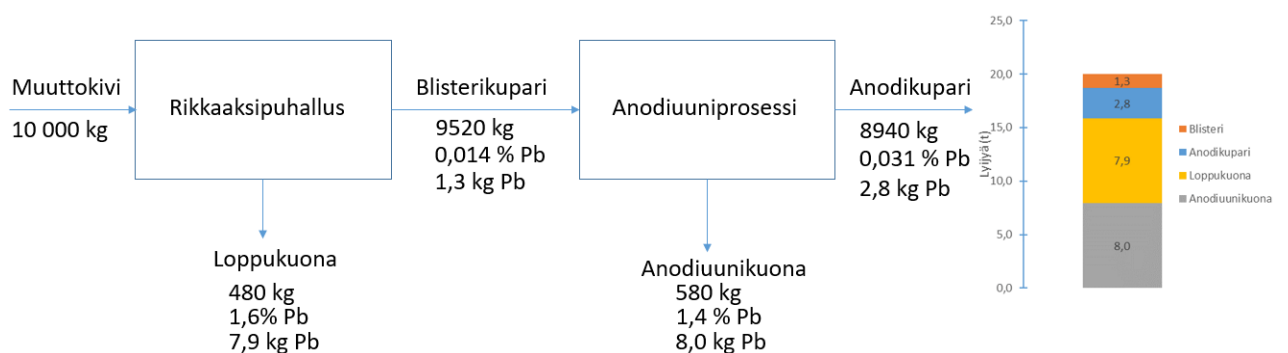
Kuva 51. Koepisteen 1 analyyseistä laskettu lyijytase. Ylipuhallus konvertoinnissa. Pitkä hapetus anodiunissa. Mahdollisimman vähän loppukuonaa anodiuniin.



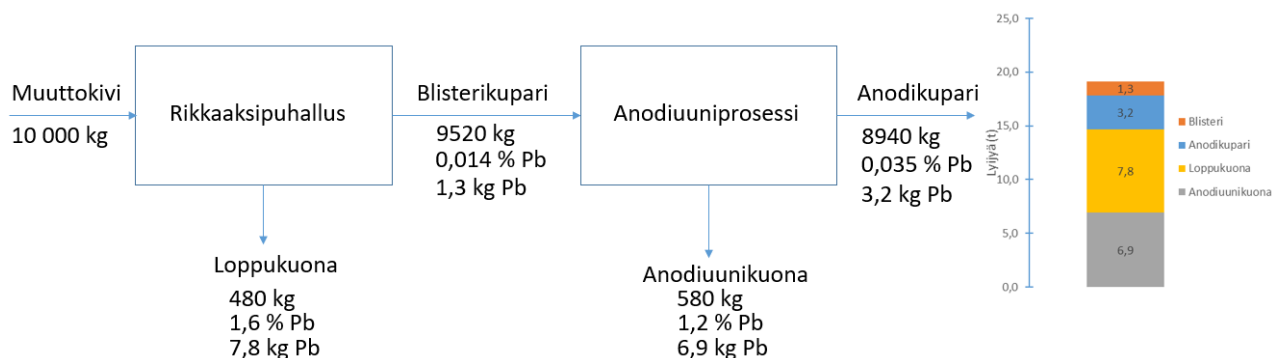
Kuva 52. Koepisteen 2 analyyseistä laskettu lyijytase. Ylipuhallus konvertoinnissa. Pitkä hapetus anodiunissa.



Kuva 53. Koepisteen 3 analyyseistä laskettu lyijytase. Ylipuhallus konvertoinnissa. Normaali hapetus anodiunissa.



Kuva 54. Koepisteen 4 analyyseistä laskettu lyijytase. Normaali puhallus konvertoinnissa. Pitkä hapetus anodiunissa.



Kuva 55. Koepisteen 5 analyysistä laskettu lyijytase. Normaali puhallus konvertoinnissa. Normaali hapetus anodiuunissa.

Tasekuvista nähdään, että kaikissa koepisteissä nikkelin ja lyijyn määrät anodiuuniin menevässä blisterissä ovat selvästi pienemmät kuin anodiuunikuonan ja kuparin muodossa ulos tulevat määrät. Mahdollinen syy tähän on se, että koejakson aikana anodiuunin kuparista ei otettu näytettä anodiuunikuonanäytteen ottamisen yhteydessä, vaan kuparin alkuainepitoisuudet on saatu valun yhteydessä otetuista vakiinäytteistä. Kaikissa koepisteissä anodiuuniin on otettu kuonanäytteen oton jälkeen lisää blisteriä eri konvertteripanoksesta, mikä vaikuttaa valun anodikuparin koostumukseen. Vielä suurempi merkitys on todennäköisesti kuitenkin blisterin mukana anodiuuniin päätyvällä loppukuonalla, jota on kirjallisuuden mukaan 5–10 % blisterin massasta [6]. Viimeisen kuonankaadon jälkeen konvertteriin jäänyt loppukuona päätyy blisterin kaadon yhteydessä hallipataan ja muodostaa sen pinnalle kuonakerroksen. Anodiuunia panostettaessa loppukuona päätyy siten blisterin mukana uuniin.

Nikkelin massataseita on siis mahdollista tasata olettamalla, että tietty osa blisteripadan sisällöstä on loppukuonaa. Otetaan esimerkiksi nikkelitase koepisteessä 1 ja oletetaan, että hallipadan sisällön massasta 10 % on loppukuonaa. Tällöin oletuksen mukainen nikkelin massa saadaan laskettua yhtälöllä (16), jossa blisterin ja loppukuonan nikkelipitoisuudet on kerrottu niiden massaosuuksia vastaavilla painotuskertoimilla: 0,9 blisterille ja 0,1 loppukuonalle. Yhtälöissä (17) ja (18) on esitetty padan sisältämän nikkelin määrä laskettuna oletuksen mukaisen nikkelipitoisuuden perusteella.

$$Ni\% = 0,9 \cdot 0,36 \% + 0,1 \cdot 3,37 \% = 0,661 \% \quad (16)$$

$$\frac{Ni\%}{100} \cdot m(b) = m(Ni) \quad (17)$$

$$\frac{0,661}{100} \cdot 9520 \text{ kg} = 62,9 \text{ kg} \quad (18)$$

joissa  $Ni\%$  blisteripadan sisällön nikkeliipitoisuus

$m(b)$  blisteripadan sisällön massa (kg)

$m(Ni)$  blisteripadan sisältämän nikkelin massa (kg)

Yhtälö (16) voidaan esittää myös yleiselle tapaukselle merkitsemällä loppukuonan osuutta hallipadan sisällöstä muuttujalla  $x$  ja faasien nikkeliipitoisuutta symboleilla  $Ni\%_B$  ja  $Ni\%_{CS}$ , kuten yhtälössä (19). Sieventämällä yhtälö (19) saadaan yhtälö (20).

$$Ni\% = (1 - x) \cdot Ni\%_B + x \cdot Ni\%_{CS} \quad (19)$$

$$Ni\% = x \cdot (Ni\%_{CS} - Ni\%_B) + Ni\%_B \quad (20)$$

joissa  $Ni\%$  blisteripadan sisällön nikkeliipitoisuus (%)

$x$  loppukuonan massaosuus blisteripadan sisällöstä

$Ni\%_{CS}$  loppukuonan nikkeliipitoisuus (%)

$Ni\%_B$  blisterin nikkeliipitoisuus (%)



Kuten yllä laskettiin, nikkelpitoisuudella 0,661 % anodiuuniin menevän nikkelin massa koepisteessä 1 nousee 34,3 kilogrammasta 62,9 kilogrammaan, mikä on melko lähellä taseen mukaan anodiuunista ulos tulevan nikkelin määrää (65,6 kg). Vastaa- vasti on mahdollista määrittää sellainen loppukuonan massaosuus blisteripadan sisällöstä, jolla tase saadaan täsmäämään. Nikkelin massatase blisterin, anodiuunikuo- nan ja kuparin välillä on esitetty yhtälössä (21), jonka vasen puoli on yhtälössä (22) ilmaistu loppukuonan osuutta kuvaavan muuttujan  $x$  ja nikkelin massaosuuksien avulla. Ratkaisemalla yhtälö (22)  $x$ :n suhteen saadaan muutaman välivaiheen kautta yhtälö (27), jolla voidaan laskea arvio loppukuonan massaosuudesta blisterissä, kun taseessa esiintyvät massat ja nikkelpitoisuudet tunnetaan. Yhtälön ratkaisun välivai- heet on esitetty alla, ja yhtälöissä esiintyvät symbolit on koottu listaan yhtälön (27) jälkeen.

$$m(Ni_B) = m(Ni_S) + m(Ni_{Cu}) \quad (21)$$

$$[x \cdot w(Ni_{CS}) + (1 - x) \cdot w(Ni_B)] \cdot m(B) = m(Ni_S) + m(Ni_{Cu}) \quad (22)$$

Kun yhtälön (22)  $x$ :ää sisältävät termit kerrotaan auki, saadaan yhtälö (23).

$$[x \cdot w(Ni_{CS}) + w(Ni_B) - x \cdot w(Ni_B)] \cdot m(B) = m(Ni_S) + m(Ni_{Cu}) \quad (23)$$

Ottamalla  $x$  yhteiseksi tekijäksi ja jakamalla yhtälö (23) puolittain  $m(B)$ :llä, saadaan yhtälö (24).

$$x \cdot [w(Ni_{CS}) - w(Ni_B)] + w(Ni_B) = \frac{m(Ni_S) + m(Ni_{Cu})}{m(B)} \quad (24)$$

Vähennetään yhtälöstä (24) puolittain  $w(Ni_B)$ , jolloin saadaan yhtälö (25).

$$x \cdot [w(Ni_{CS}) - w(Ni_B)] = \frac{m(Ni_S) + m(Ni_{Cu})}{m(B)} - w(Ni_B) \quad (25)$$

Kun yhtälö (25) jaetaan puolittain termillä  $[w(Ni_{CS}) - w(Ni_B)]$ , saadaan yhtälö (26).

$$x = \frac{\frac{m(Ni_S) + m(Ni_{Cu})}{m(B)} - w(Ni_B)}{w(Ni_{CS}) - w(Ni_B)} \quad (26)$$

Merkitään lopuksi yhtälön (26) ylimmällä rivillä nikkelin massaa sen massaosuuden ja faasin massan tulona:  $m(Ni_S) = w(Ni_S) \cdot m(S)$  ja  $m(Ni_{Cu}) = w(Ni_{Cu}) \cdot m(Cu)$ . Näin saadaan yhtälö (27).

$$x = \frac{\frac{w(Ni_S) \cdot m(S) + w(Ni_{Cu}) \cdot m(Cu)}{m(B)} - w(Ni_B)}{w(Ni_{CS}) - w(Ni_B)} \quad (27)$$

yhtälöissä	$m(Ni_B)$	blisterin sisältämän nikkelin massa (kg)
	$m(Ni_S)$	anodiunikuonan sisältämän nikkelin massa (kg)
	$m(Ni_{Cu})$	anodikuparin sisältämän nikkelin massa (kg)
	$x$	loppukuonan massaosuus blisteristä
	$w(Ni_S)$	nikkelin massaosuus anodiunikuonasta

$m(S)$	anodiunikuonan massa (kg)
$w(Ni_{Cu})$	nikkelin massaosuus anodikuparista
$m(Cu)$	anodikuparin massa (kg)
$m(B)$	blisterin massa, sisältää myös loppukuonan (kg)
$w(Ni_{CS})$	nikkelin massaosuus loppukuonasta
$w(Ni_B)$	nikkelin massaosuus blisteristä

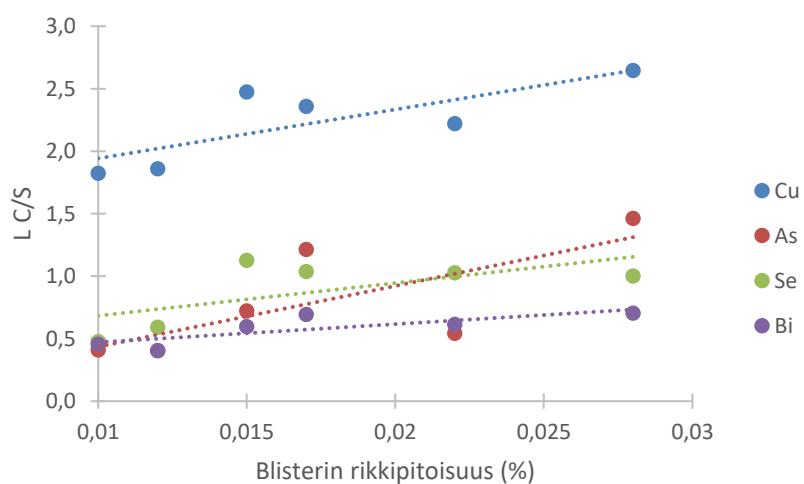
Yhtälön (27) rajoituksena on, että se olettaa taseen epätasapainon johtuvan vain loppukuonasta eikä se ota huomioon esimerkiksi kuonanäytteen jälkeen panostetun blisterin vaikutusta. Näin ollen yhtälön luotettavuus paranee, jos anodiunikuonanäytteen yhteydessä otetaan näyte myös kuparista. Yhtälöllä voidaan arvioida blisteripadassa olevan loppukuonan määrää myös minkä tahansa muun alkuaineen suhteen, kunhan tarvittavat analyysit ovat saatavilla. Muiden aineiden suhteen lasketuna loppukuonan määrän arvio voi kuitenkin erota suurestikin nikkelin perusteella lasketusta arviosta. Esimerkiksi lyijyn taseiden perusteella laskettuna loppukuonan määrät ovat jonkin verran nikkelin taseiden perusteella laskettuja pienempiä. Loppukuonan määrän arviota voisikin mahdollisesti tarkentaa käyttämällä useamman alkuaineen taseista laskettujen loppukuonan määrien keskiarvoa.

Edellä esitetystä poiketen koepisteen 1 analyysien perusteella konvertterin kaadossa blisterin mukaan päätyneellä loppukuonalla ei ole vaikutusta anodiunikuonan alkuainepitoisuuksiin. Koepanoksessa blisterin sekaan pyrittiin kaatamaan mahdollisimman vähän loppukuonaa, mutta anodiunikuonan alkuainepitoisuudet ovat samaa luokkaa kuin muissakin koepisteissä. Toisaalta loppukuonan päätymistä blisteriin vältettiin erityisesti vain kyseisessä koepisteessä, eikä kokeen onnistumisesta ole täyttä varmuutta. Lisäksi kokeessa käytettyyn anodiuniin siirrettiin muottivalun takia kuonaa toisesta anodiunista, mikä myös vaikuttaa kuonan alkuainepitoisuuksiin.

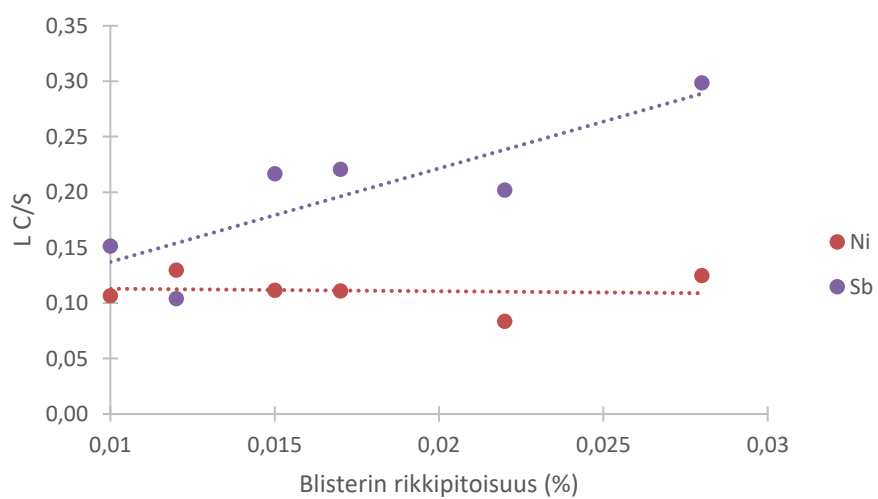
Yksittäiseen blisteripataan joutuneen loppukuonan määrää ei käytännössä pystytä arvioimaan, mutta sen määrää on mahdollista vähentää jähmettämällä loppukuonaa ennen kaatoa ja kaatamalla kuona mahdollisimman huolellisesti. Teollisuusmittakävan konvertterien kuonankaadot ovat kuitenkin sen verran epätarkkoja, että kaikkea loppukuonaa ei mitenkään saada kaadettua pois, jolloin kuonaa päätyy väistämättä myös blisterin joukkoon.

## 7.2 Jakautumiskertoimet konvertoinnin rikkaaksipuhalluksessa

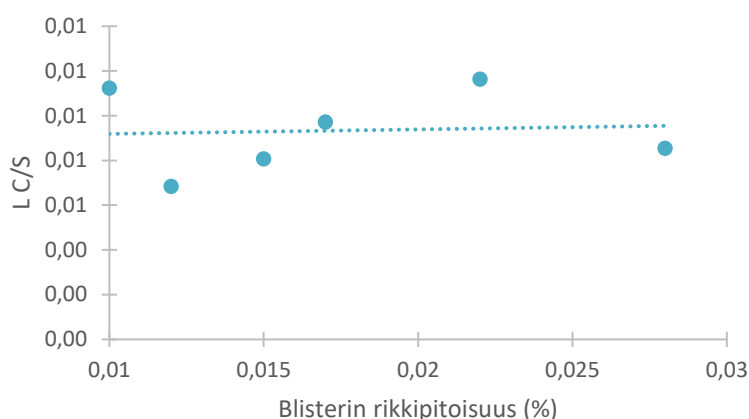
Kun vertaillaan alkuaineiden jakautumiskertoimia konvertoinnissa eri koeajopisteissä, näyttää siltä, että minkään alkuaineen jakautumiskerroin ei riipu puhallusajasta. Tämä johtuu siitä, että vastuu puhalluksen lopettamisesta on operaattorilla, joka tekee päätöksen reaaliaikaisten mittausten sekä silmämääräisten havaintojen perusteella, eivätkä nämä menetelmät ole erehtymättömiä. Näin ollen panoksen toteutunut puhallusaika voi poiketa suunnitellusta merkittävästi, eikä suunniteltu puhalluksen pituus kuvaa blisterin todellista hapetusastetta. Todellista hapetusastetta kuvaa paremmin blisterin rikkipitoisuus, joka on sitä matalampi mitä pidemmälle blisteriä on hapetettu. Kuvissa 56–58 on esitetty tutkittujen alkuaineiden jakautumiskertoimet konvertoinnin rikkaaksipuhalluksessa blisterin rikkipitoisuuden funktiona. Kuvissa pidemmälle hapetetut pisteet ovat siis vasemmalla ja vähemmän hapetetut oikealla.



Kuva 56. Kuparin, arseenin, seleenin ja vismutin jakautumiskertoimet rikkaaksipuhalluksessa blisterin rikkiipitoisuuden funktiona.



Kuva 57. Nikkelin ja antimonin jakautumiskertoimet rikkaaksipuhalluksessa blisterin rikkiipitoisuuden funktiona.



Kuva 58. Lyijyn jakautumiskerroin rikkaaksipuhalluksessa blisterin rikkipitoisuuden funktiona.

Kuvista 56 ja 57 huomataan, että pidemmälle puhalletuissa näytteissä kupari, arseeni ja antimoni kuonautuivat enemmän, ja myös seleenin ja vismutin kuonautuminen tehostui hieman. Nikkelin ja lyijyn käyttäytymiseen blisterin rikkipitoisuudella ei näytä olevan vaikutusta. Koboltin ja sinkin pitoisuudet ovat kaikissa blisterinäytteissä alle ICP–OES-menetelmän määrittämissä raja-arvoissa, joten niille ei voi määrittää luotettavia jakautumiskertoimia. Nämä alkuaineet päätyvät kuitenkin hyvin suurelta osin kuonaan.

Aikaisemmin luvuissa 3 ja 4 esitettyjen tutkimusten mukaan tutkituista aineista koboltin, lyijyn, sinkin, arseenin, antimonin, vismutin ja nikkelin pitäisi kuonautua tehokkaammin hapen osapaineen noustessa. Ainoastaan seleenin jakautumiskertoimen ei pitäisi olla konvertoinnin rikkaaksipuhalluksen olosuhteissa riippuvainen hapen osapaineesta. Tutkituista aineista vain antimonin ja arseenin jakautumiskertoimet noudattavat tältä osin kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia.

Kobolttia lukuun ottamatta kaikkien tutkittujen alkuaineiden jakautumiskertoimet kuparin ja kuonan välillä ovat selvästi pienempiä kuin kirjallisuudessa mainitut arvot, eli aineet kuonautuvat enemmän kuin laboratoriokokeissa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että teollisen mittakaavan konvertoinnissa kuonan sekaan päätyneet kuparipisarot eivät ehdi laskeutua takaisin blisterifaasiin yhtä hyvin kuin laboratoriomittakaavan kokeissa. Tämä johtaa alkuaineiden korkeampiin pitoisuuksiin kuonassa, mikä puolestaan laskee jakautumiskertoimen arvoa. Kirjallisuudesta löytyy kuitenkin

myös teollisista prosesseista määritettyjä jakautumiskertoimia, kuten Nagamoriin ja Mackeyn [29] julkaisussa, jossa on esitetty jakautumiskertoimet nikkelille, sinkille, arseenille, seleenille, antimonille, lyijylle ja vismutille kuparin ja kuonan välillä. Taulukossa 6 on vertailun vuoksi esitetty tässä työssä eri koepisteiden välillä määritettyjen alkuaineiden jakautumiskertoimien keskiarvot, kirjallisuudessa esitellyistä tuloksista kootut jakautumiskertoimet sekä Nagamoriin ja Mackeyn julkaisemat teollisista prosesseista määritellyt jakautumiskertoimet.

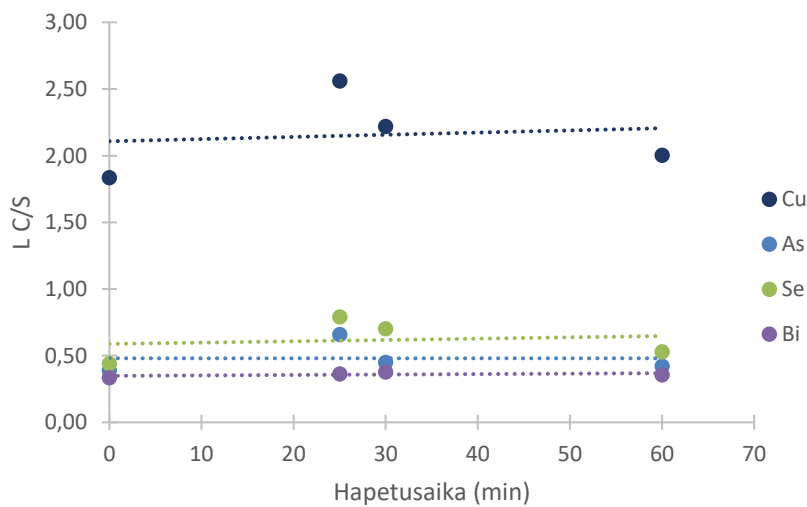
Taulukko 6. Tässä työssä määritetyt alkuaineiden jakautumiskertoimien keskiarvot, kirjallisuudesta kootut arvot ja kirjallisuusviitteet sekä Nagamoriin ja Mackeyn julkaisemat teollisista prosesseista määritetyt arvot.

Alkuaine	Tämä työ	Kirjallisuus	Viite	Nagamori & Mackey [29]
Co	0,019	0,006	[24]	-
Ni	0,111	1,6	[24]	0,6
Zn	0,002	0,031	[27]	0,006
As	0,708	10	[36]	15
Se	0,843	30	[30]	3
Sb	0,195	30	[37]	2,5
Pb	0,009	1,8	[26]	0,11
Bi	0,555	100	[42]	2

Taulukosta 6 nähdään, että vaikka työssä määritetyt jakautumiskertoimet ovat useimmissa tapauksissa aivan eri suuruusluokkaa kirjallisuudessa esitettyjen arvojen kanssa, ne ovat melko lähellä useimpia teollisten prosessien raportoituja arvoja. Toisaalta arseenin jakautumiskerroin poikkeaa teollisesta arvosta enemmän kuin kirjallisuusarvosta, mille ei löytynyt järkevää selitystä.

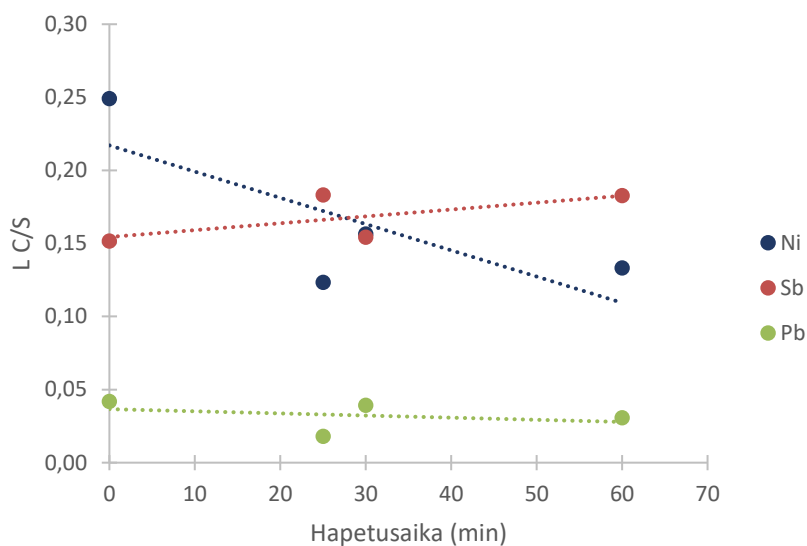
### 7.3 Jakautumiskertoimet anodiunin hapetusvaiheessa

Tarkasteltaessa luvussa 6.1 esitettyjä alkuaineiden jakautumiskertoimia suunniteltujen hapetusaikojen suhteen arseenin ja seleenin kuonautuminen näyttäisi tehostuvan hapetusajan pidentyessä. Lisäksi kuparia näyttää päätyneen kuonaan enemmän. Muiden alkuaineiden jakautumiskertoimien muutokset eivät muutu systemaattisesti suunniteltujen puhallusaikojen suhteen. Hapetusvaiheen pituudessa on kuitenkin sama ongelma kuin rikkaaksipuhallusvaiheenkin pituudessa. Päätöksen hapetuksen lopettamisesta tekee operaattori, jonka käytettävissä olevat menetelmät eivät ole erehtymättömiä. Niinpä aineiden jakautumiskertoimia on syytä tutkia toteutuneiden hapetusaikojen suhteen. Kuvissa 59 ja 60 on esitetty tutkittujen alkuaineiden jakautumiskertoimet anodiuniprosessissa hapetusajan funktiona.



Kuva 59. Kuparin, arseenin, seleenin ja vismutin jakautumiskertoimet anodiunin hapetusajan funktiona.

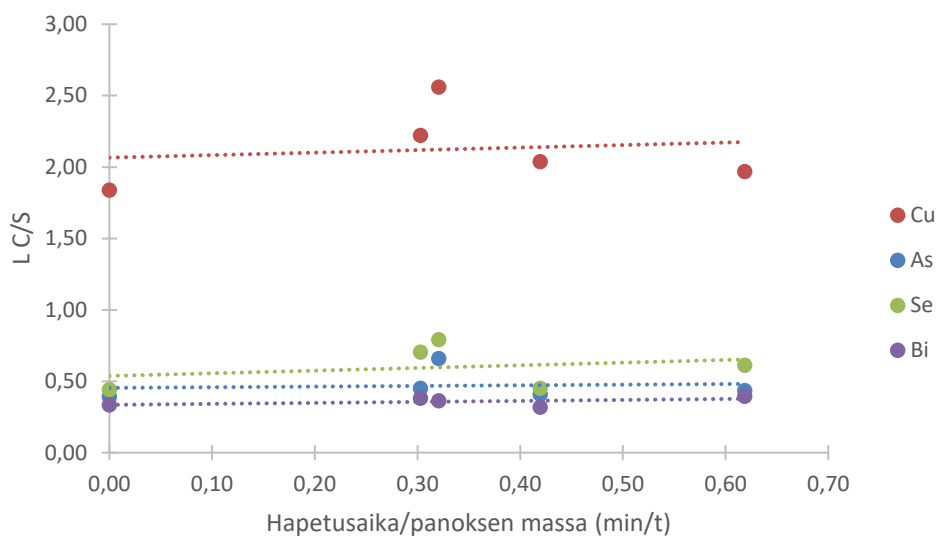




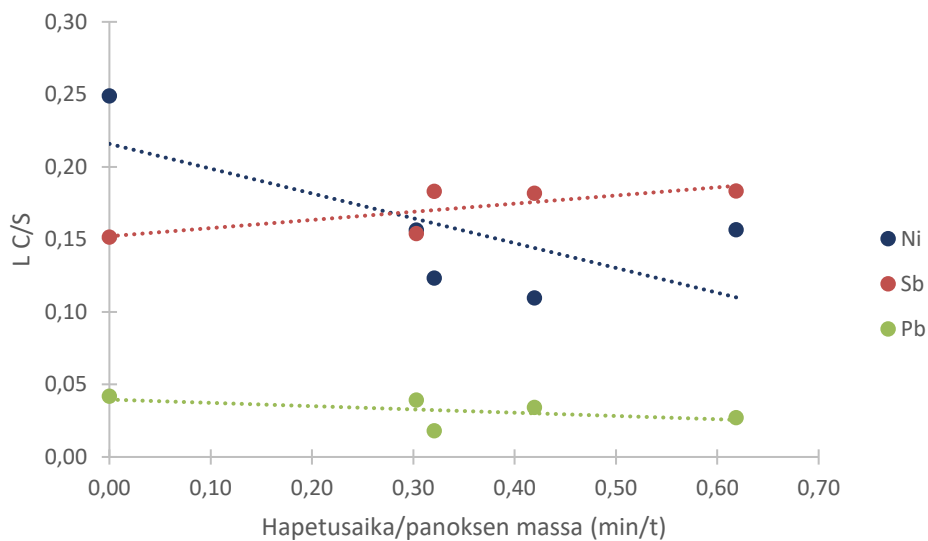
Kuva 60. Nikkelin, antimonin ja lyijyn jakautumiskertoimet anodiin hapetusajan funktiona.

Tarkasteltaessa jakautumiskertoimia toteutuneiden hapetusaikojen suhteen huomataan, että hapetusajalla ei näytä olevan juuri minkäänlaista vaikutusta aineiden jakautumiskertoimiin. Ainoastaan nikkelin jakautumiskerroin muuttuu selvästi 0 minuutin hapetuksen ja muiden hapetusaikojen välillä. Toisaalta nikkelikään ei käytädy järjestelmällisesti puhallusajan pidetessä, joten kyseessä voi yhtä hyvin olla satuma, mitä puoltaa datapisteiden vähyys.

Jakautumiskertoimiin voi vaikuttaa myös panoksen koko. Jos puhalletun prosessi-ilman tilavuusvirta pysyy vakiona, pienempi blisterimäärä hapettuu anodiinissa suurta nopeammin, ja tällöin myös siinä olevat epäpuhtaudet hapettuvat ja kuoautuvat enemmän lyhyemmälläkin hapetusajalla. Anodiin panoksen massan vaikutus on huomioitu kuvissa 61 ja 62, joissa on esitetty alkuaineiden jakautumiskertoimet hapetusasteen funktiona niin, että x-akselilla on hapetusaika jaettuna panoksen massalla.



Kuva 61. Kuparin, arseenin, seleenin ja vismutin jakautumiskertoimet hapetusajan ja panoksen massan suhteen funktiona.



Kuva 62. Nikkelin, antimonin ja lyijyn jakautumiskertoimet hapetusajan ja panoksen massan suhteen funktiona.

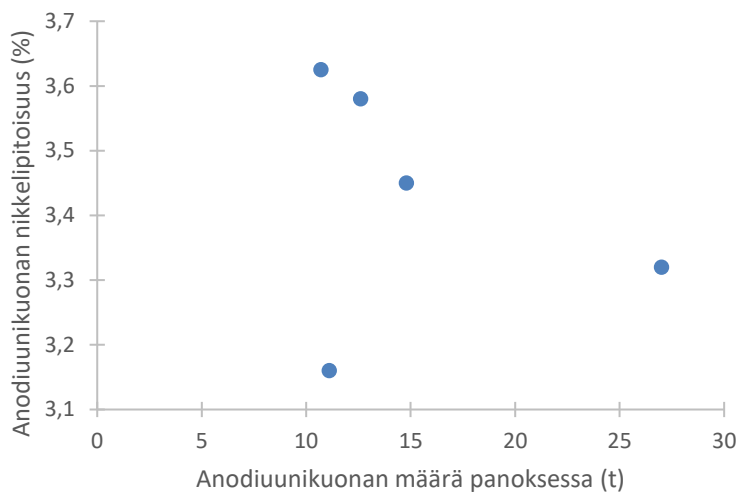
Kuvien 61 ja 62 perusteella yhdenkään alkuaineen jakautumiskerroin ei noudata yksikäsitteistä trendiä panoksen hapetusasteen suhteen. Toisaalta nikkelin jakautumiskerroin muodostaa melko hyvin laskevan trendin, jos viimeinen mittapiste jätetään

huomiotta. Trendi on myös teorian kannalta oikean suuntainen, sillä hapetusasteen kasvaessa nikkelin pitäisikin päätyä enemmän kuonaan. Jonkinlainen laskeva trendi näyttäisi olevan myös lyijyn jakautumiskertoimella, mikä myös sopii hyvin yhteen teorian kanssa. Sen sijaan antimonin jakautumiskerroin nousee hieman korkeammalla panoksen hapetusasteella, ja lisäksi nousu tapahtuu vain yhden mittapisteen kohdalla. Teorian mukaan myös antimonin jakautumiskertoimen pitäisi kuitenkin laskea hapetusasteen kasvaessa.

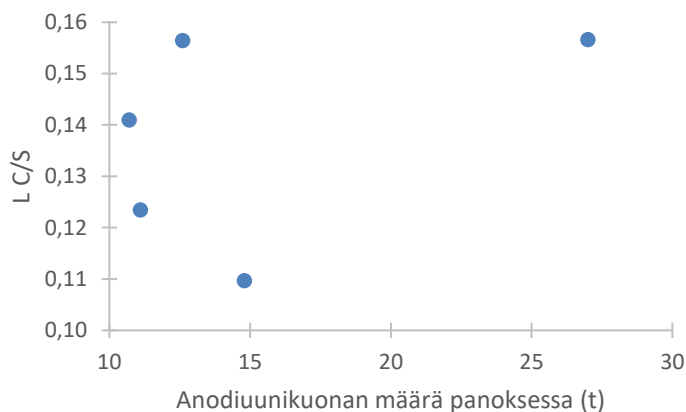
Kuvissa 61 ja 62 lähes kaikkien alkuaineiden jakautumiskertoimessa on joko nouseva tai laskeva piikki 0,32 min/t pisteen kohdalla. Kyseisessä panoksessa anodiuunissa oli poikkeuksellisen paljon kuonaa, josta osa oli jäänyt uuniin edellisen valun jäljiltä. Ainkin arseenin, seleenin ja antimonin osalta nouseva piikki voi selittyä sillä, että näiden aineiden kokonaismäärät uunissa ovat pieniä, jolloin suurempi kuonan määrä johtaa matalampaan alkuainepitoisuuteen.

#### 7.4 Anodiuunikuonan nikkelpitoisuuden vaikuttavia tekijöitä

Kuvissa 63 ja 64 on esitetty anodiuunikuonan nikkelpitoisuus ja jakautumiskerroin kuonan määrän funktiona. Jakautumiskerroin ei määritelmän mukaan riipu faasien suuruuksista, vaan ainoastaan niiden pitoisuuksista. Kuonan määrän ei siis pitäisi vaikuttaa jakautumiskertoimeen, mutta suurempi määrä kuonaa sitoo suuremman määrän nikkeliä, jos kuonan nikkelpitoisuus pysyy jotakuinkin samana.



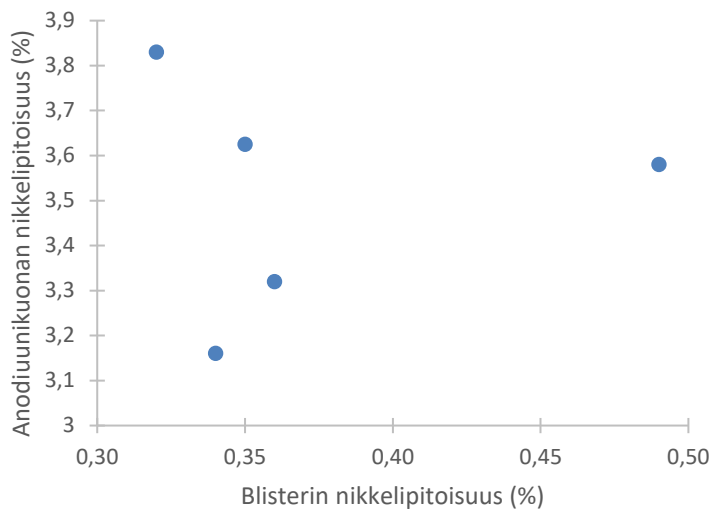
Kuva 63. Anodiunikuonan nikkelpitoisuus kuonan määrän funktiona.



Kuva 64. Nikkelin jakautumiskerroin anodiunikuonan määrän funktiona.

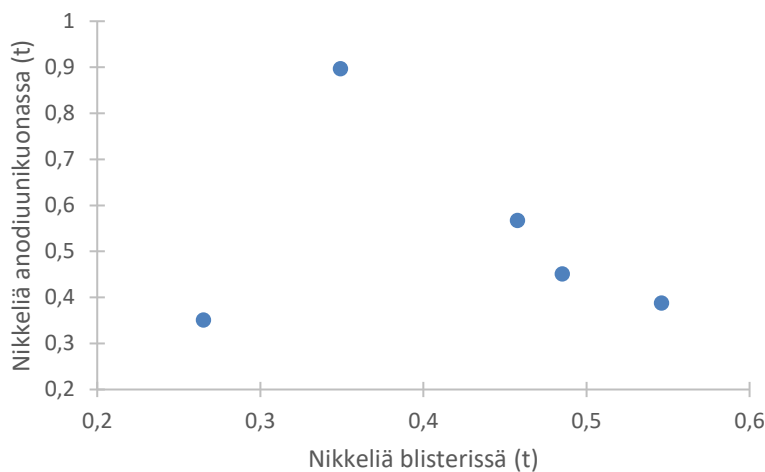
Kuvassa 63 kuonan määrän ja nikkelpitoisuuden välillä on nähtävissä yhteys. Jos matalimman nikkelpitoisuuden piste jätetään huomiotta, loput pisteet asettuvat keskenään melko hyvin laskevalle suoralle, jonka mukaan kuonan nikkelpitoisuus laskee kuonan määrän kasvaessa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että nikkeliä on panoksessa rajallinen määrä, ja mitä suurempaan määrään kuonaa se liukenee, sitä matalammaksi kuonan nikkelpitoisuus jää. Kuvasta 64 nähdään, että nikkelin jakautumiskerroin ei riipu anodiunikuonan määrästä, kuten teorian perusteella oli odotettavissakin.

Anodiunikuonan sisältämän nikkelin kannalta myös blisterin nikkelpitoisuus on merkittävä tekijä, koska uuniin ei tavallisesti syötetä blisterin lisäksi mitään muuta. Oletusarvoisesti blisterin ja anodiunikuonan nikkelpitoisuuksien välillä pitäisi siis olla yhteys. Kuvassa 65 on esitetty anodiunikuonan nikkelpitoisuus blisterin nikkelpitoisuuden funktiona.



Kuva 65. Anodiunikuonan nikkelpitoisuus blisterikuparin nikkelpitoisuuden funktiona.

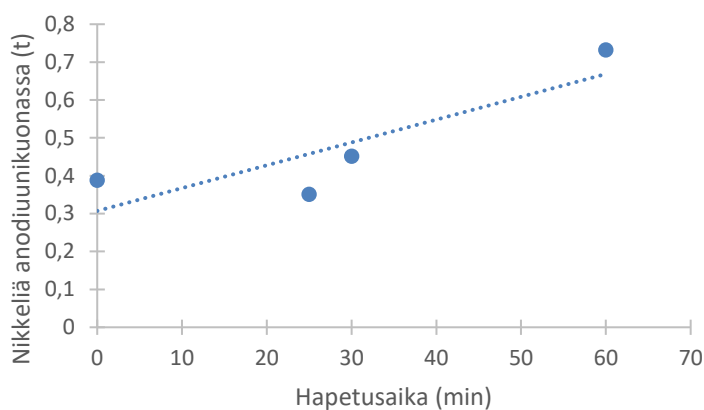
Kuvan 65 perusteella blisterin nikkelpitoisuus ei vaikuta suoraan anodiunikuonan nikkelpitoisuuteen. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että niin blisterin kuin anodiunikuonankin määrät vaihtelevat panoksesta toiseen, joten pitoisuuksien sijaan pitäisikin tarkastella faasien sisältämän nikkelin massaa. Kuvassa 66 on esitetty nikkelin määrä anodiunikuonassa blisterin sisältämän nikkelin määrän funktiona.



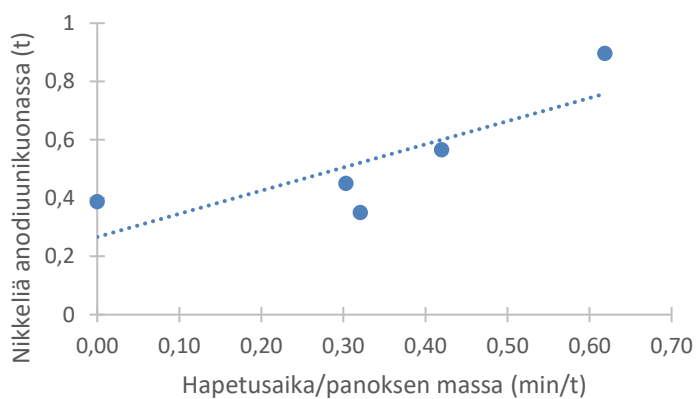
Kuva 66. Anodiunikuonan sisältämä nikkeli blisterin sisältämän nikkelin funktiona.

Jos kuvasta 66 jättää pienimmän blisterimäärän pisteen huomiotta, loput pisteet muodostavat laskevan trendin, jonka mukaan blisterin nikkelimäärän lisääntyessä anodiunikuonan sisältämän nikkelin määrä vähenee. Tulos on odotuksiin nähden päinvastainen, koska oletettavasti kaikki blisterissä oleva nikkeli siirtyy blisterin mukana anodiuniin, jossa sen puolestaan pitäisi siirtyä pääosin kuonaan. Kuvan 66 epä johdonmukaisuus voisi ainakin osittain selittyä blisterin sekaan joutuvan loppukuonan sisältämällä nikkelillä. Kuten luvussa 7.1 laskettiin, jo 10 % blisterin korvautuminen loppukuonalla kasvattaa nikkelin määrän panoksessa lähes kaksinkertaiseksi. Näin ollen loppukuonan määrän vaihtelu blisteripanosten välillä voi vaikuttaa hyvinkin merkittävästi nikkelin määrään anodiunikuonassa.

Edellä käsiteltyjen tekijöiden lisäksi teorian mukaan myös hapetusajalla on merkittävä vaikutus anodiunikuonan nikkelpitoisuuteen, koska hapetuksen edetessä systeemin hapen osapaine kasvaa, ja nikkelistä suurempi osa hapettuu ja päättyy kuonaan. Kuvissa 67 ja 68 on esitetty anodiunikuonan nikkelpitoisuus panoksen hapetusajan sekä hapetusasteen funktiona.



Kuva 67. Anodiunikuonan nikkeliipitoisuus hapetusajan funktiona.



Kuva 68. Anodiunikuonan nikkeliipitoisuus hapetusajan ja panoksen massan suhteen funktiona.

Kuvien 67 ja 68 perusteella sekä hapetusajan että panoksen massan huomioon ottavan hapetusasteen kasvattaminen lisäävät nikkelin määrää anodiunikuonassa. Näin ollen nikkelin kuonautumista anodiunissa olisi mahdollista tehostaa pidentämällä hapetusaikaa. Panoksen hapettaminen pidemmälle lisäisi kuitenkin myös kuparin kuonautumista.

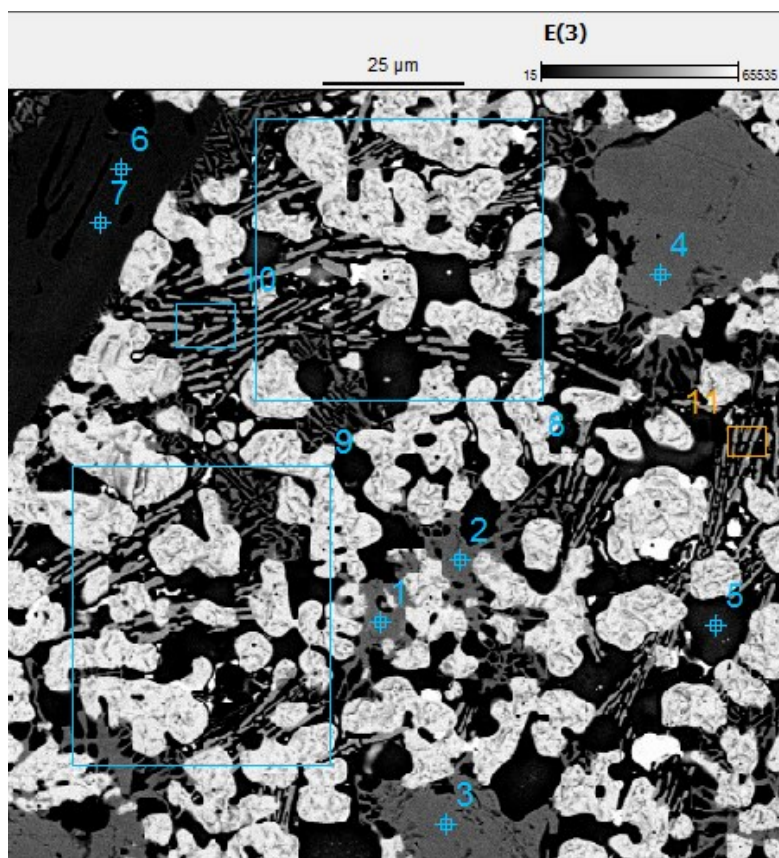
Kuonan määrän, blisterin nikkeliipitoisuuden ja anodiunin hapetusajan lisäksi anodiunikuonan nikkelin määrään voivat vaikuttaa muutkin tekijät. Liekkisulatusuunin kiven ja konvertterin syötettyjen romujen sisältämä nikkeli voi välillisesti vaikuttaa

anodiuunikuonan nikkelin määrään lisäämällä blisterin ja loppukuonan nikkelpitoisuuksia. Lisäksi anodiuunin pohjalle jää valun jälkeen jonkin verran kuonaa ja anodikuparia, joiden sisältämä nikkeli liukenee seuraavaan panokseen. Joissakin tapauksissa kuonaa voidaan siirtää prosessin aikana myös anodiuunista toiseen, mikä voi vaikuttaa kuonan alkuainepitoisuuksiin merkittävästi. Liekkisulatusuunin kiven analyysit on esitetty liitteessä 4 ja konvertterien panostukset liitteessä 5. Anodiuuneihin liittyvää dataa on esitetty liitteessä 6.

### 7.5 Kuonanäytteiden mikrorakenne

Tässä alaluvussa tarkastellaan nikkelin, lyijyn, sinkin ja seleenin esiintymistä loppukuonan ja anodiuunikuonan faaseissa. Lisäksi käsitellään anodiuunikuonan rauta- ja piidioksidipitoisuuksien vaikutusta kuonan alkuainepitoisuuksiin. Lopuksi käsitellään lyhyesti myös vesijäähdytteisen näytteen eroja ilmassa jäähdytettyihin verrattuna. Kuvassa 69 on esitetty anodiuunikuonan rakenne ja siitä tutkitut pisteet ja alueet. Kuvassa numeroilla 1–4 merkityt faasit ovat nikkeliferriittiä, numero 5 on lyijyrikasta silikaattia, numerot 6 ja 7 ovat nikkeliferrikasta silikaattifaasia ja numerot 10 ja 11 ovat juovikasta rautasilikaattifaasia.





Kuva 69. Anodiunikuonan mikrorakenne.

Taulukko 7. Kuvaan 69 merkittyjen pisteiden ja alueiden kemialliset koostumukset.

Piste	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Sb	Pb	Bi
1	27,58	0,52	1,15	2,01	0,00	0,00	38,68	0,48	23,95	3,41	1,04	0,10	0,02	0,87	0,06	0,03	0,00
2	27,41	0,45	0,82	2,00	0,00	0,00	40,55	0,43	22,65	3,13	1,63	0,15	0,01	0,72	0,00	0,06	0,00
3	27,27	0,49	1,41	1,78	0,00	0,00	39,97	0,56	24,04	1,70	1,32	0,19	0,00	1,03	0,00	0,00	0,12
4	27,78	0,61	1,36	2,04	0,00	0,00	38,88	0,57	24,06	1,95	1,55	0,02	0,05	0,99	0,00	0,02	0,02
5	39,86	0,57	3,16	25,36	1,21	1,14	3,78	0,50	0,09	7,39	2,74	1,33	0,00	0,00	0,36	11,24	0,00
6	33,32	6,11	0,00	14,35	0,00	0,00	3,92	0,56	37,13	2,17	2,06	0,28	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00
7	33,01	5,95	0,00	14,40	0,00	0,00	4,28	0,63	37,75	2,00	1,69	0,26	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
8	25,47	0,60	0,00	13,17	0,35	0,26	7,81	0,13	0,00	48,44	0,52	0,37	0,00	0,00	0,15	2,09	0,65
9	24,58	0,62	0,00	11,30	0,33	0,21	8,28	0,11	1,42	50,92	0,33	0,13	0,00	0,00	0,13	1,62	0,02
10	31,01	1,07	0,00	15,56	0,35	0,95	18,72	0,20	0,81	26,46	1,58	0,96	0,04	0,00	0,00	1,98	0,00
11	31,60	0,37	0,90	18,41	0,54	0,00	18,27	0,14	0,23	24,49	0,79	1,14	0,41	0,00	0,22	2,16	0,09

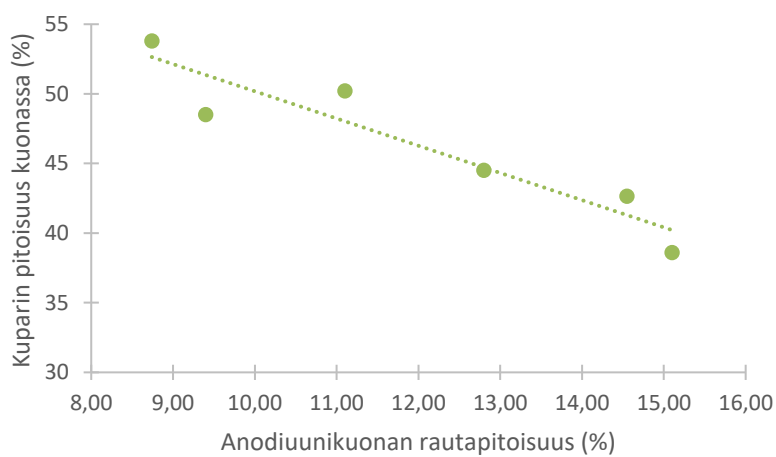
Nikkeli esiintyy sekä konvertoinnin loppukuonassa että anodiunikuonassa pääosin nikkeliferriitinä, joka on kuonan sisältämistä nikkelpitoisista faaseista selvästi yleisin. Nikkeliferriitin koostumus anodiunikuonassa on melko lähellä sen teoreettista koostumusta:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (25 % Ni, 48 % Fe, 27 % O). Lisäksi nikkeliferriitti sisältää noin

1–2 % alumiinia, 1–2 % sinkkiä, 0,5 % kobolttia ja 1–3 % kuparia. Nikkeliä on sitoutuneena myös nikkelikkaaseen silikaattifaasiin (30–40 % Ni), joka sisältää nikkelin lisäksi noin 5–9 % magnesiumia, 4 % rautaa, 2 % kuparia ja 1–2 % sinkkiä. Faasin nikkelpitoisuus on korkea, mutta sen määrä kuonassa on pieni. Edellä mainittujen faasien lisäksi nikkeliä on tummassa spinellifaasissa 2–7 %.

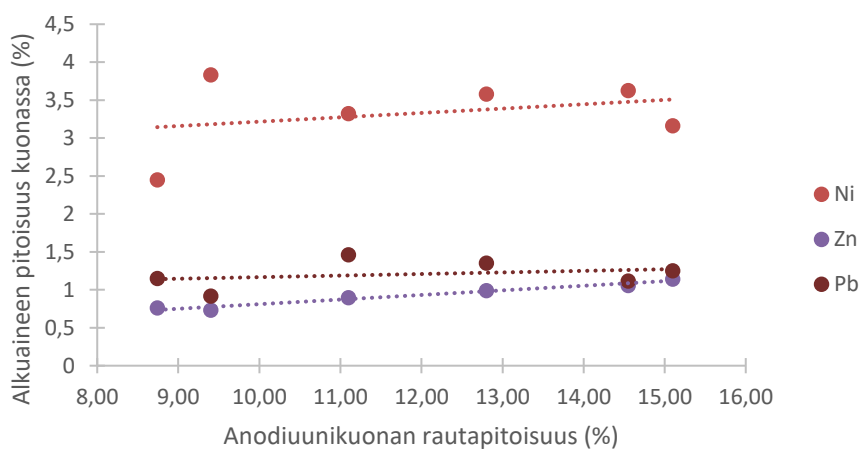
Lyijystä merkittävä osa on sitoutuneena tummaan silikaattiseen faasiin, joka sisältää myös kuparia. Faasi kattaa melko pienen osan koko kuonasta, mutta sen lyijypitoisuus on korkea (noin 10 %). Lisäksi lyijyä on sitoutuneena juovikkaaseen rautasilikaattiseen faasiin, jossa on myös melko paljon kuparia. Lyijyn pitoisuus faasissa ei ole kovin korkea (noin 2 %), mutta faasin osuus kuonasta on suuri. Lyijyä löytyy myös kuonan kuparipisaroiden olemassa olevista oksidisulkeumista, joiden osuus koko kuonasta on kuitenkin häviävän pieni. Lyijy sitoutuu siis suurimmaksi osaksi piidioksidipitoisiin faaseihin.

Sinkki esiintyy pieninä pitoisuuksina niin rautaa kuin piidioksidiakin sisältävissä faaseissa. Sinkkiä on kuonassa sitoutuneena tummaan haaroittuneeseen spinellifaasiin, juovikkaaseen rautasilikaattifaasiin sekä nikkeliferriittiin, joissa sen pitoisuus on noin 1–2 %. Lisäksi sinkkiä esiintyy tummassa nikkelpitoisessa silikaattifaasissa 0,5–2 % pitoisuuksina. Muilta osin sinkin pitoisuudet kuonassa ovat hyvin vähäisiä. Seleenii puolestaan esiintyy anodiunikuonassa merkittävässä pitoisuuksissa ainoastaan kuparipisaroiden oksidisulkeumissa. Muuten sen pitoisuudet kuonan eri faaseissa ovat hyvin pieniä.

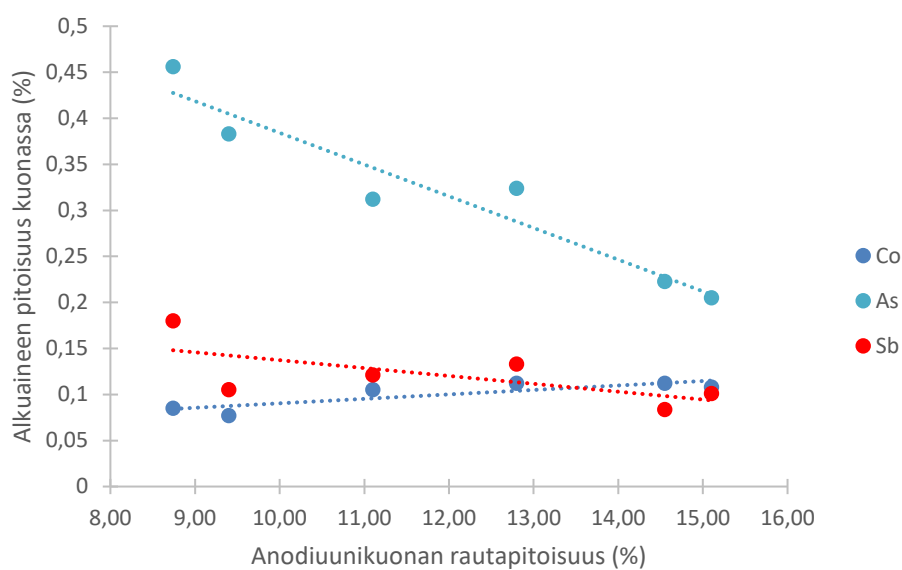
Alkuaineiden sitoutumiskäyttäytymisen selvittämiseksi anodiunikuonan alkuaineipitoisuudet piirrettiin samaan kuvaan näytteiden rauta- ja piidioksidipitoisuuksien kanssa. Kuvissa 70–73 on esitetty anodiunikuonan sisältämien alkuaineiden pitoisuudet sen rautapitoisuuden funktiona. Kuvissa 74–77 on puolestaan esitetty tutkittujen alkuaineiden pitoisuudet anodiunikuonan piidioksidipitoisuuden funktiona.



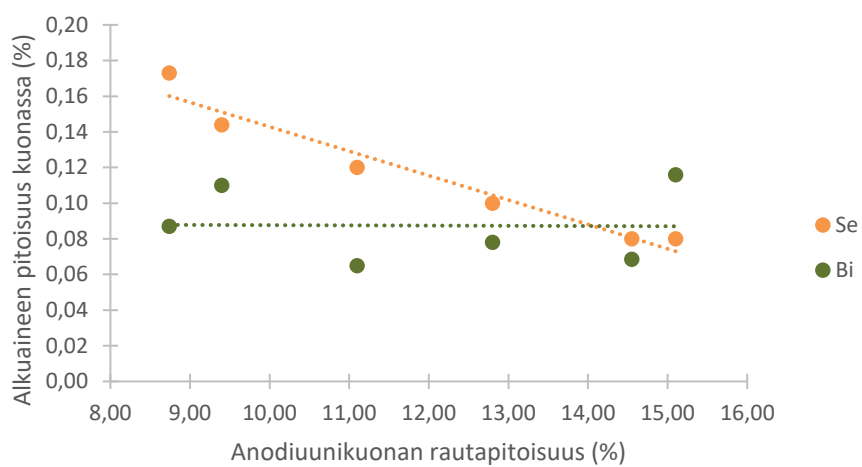
Kuva 70. Kuparin pitoisuus anodiuunikuonassa kuonan rautapitoisuuden funktiona.



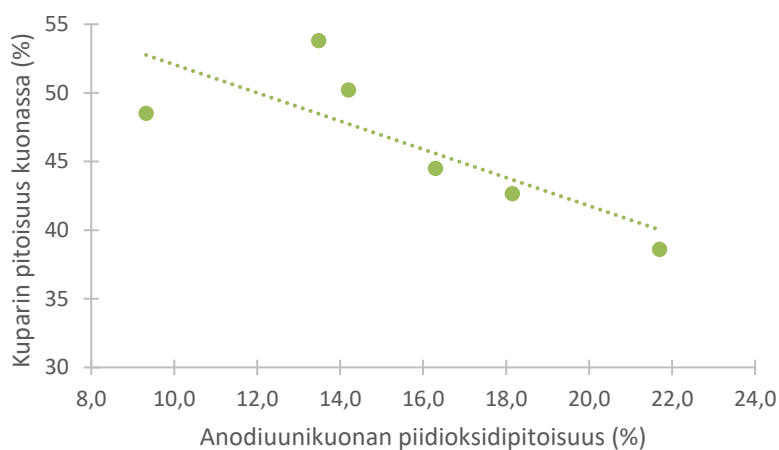
Kuva 71. Nikkelin, sinkin ja lyijyn pitoisuudet anodiuunikuonassa kuonan rautapitoisuuden funktiona.



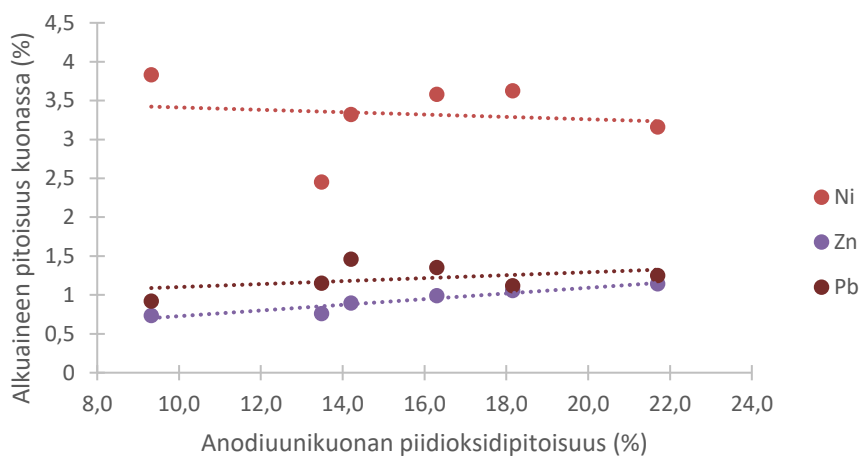
Kuva 72. Koboltin, arseenin ja antimonin pitoisuudet anodiunikuonassa kuonan rautapitoisuuden funktiona.



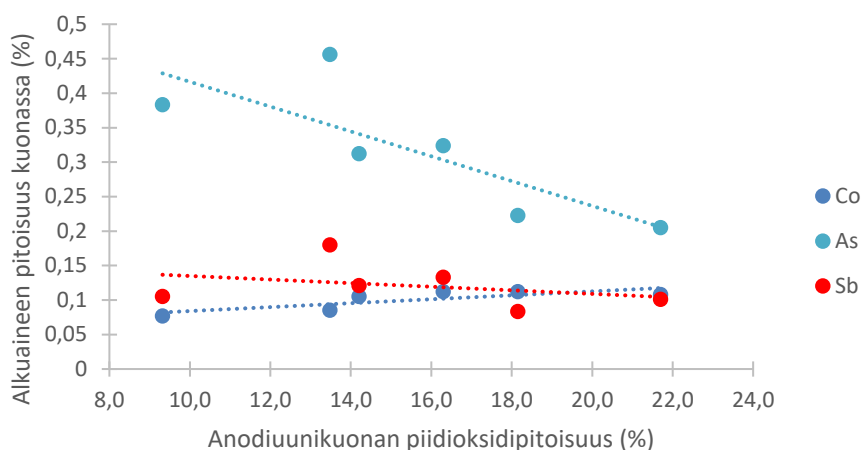
Kuva 73. Seleenin ja vismutin pitoisuudet anodiunikuonassa kuonan rautapitoisuuden funktiona.



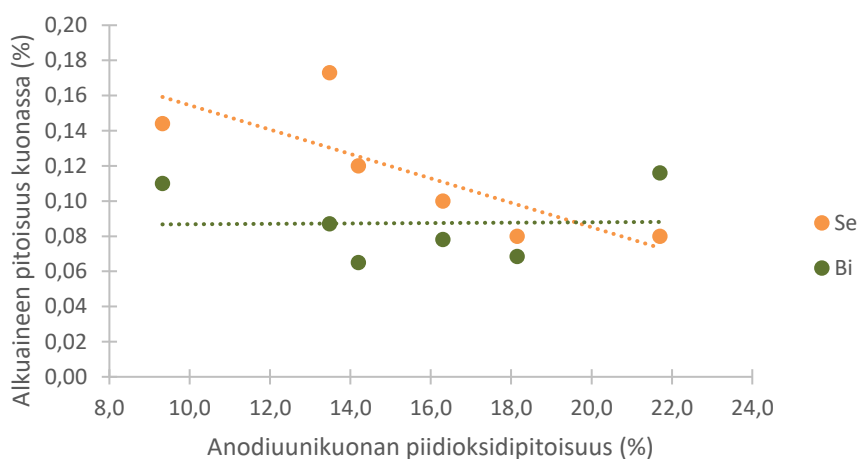
Kuva 74. Kuparin pitoisuus anodiunikuonassa kuonan piidioksidipitoisuuden funktiona.



Kuva 75. Nikkelin, sinkin ja lyijyn pitoisuudet anodiunikuonassa kuonan piidioksidipitoisuuden funktiona.



Kuva 76. Koboltin, arseenin ja antimonin pitoisuudet anodiunikuonassa kuonan piidioksidipitoisuuden funktiona.



Kuva 77. Seleenin ja vismutin pitoisuudet anodiunikuonassa kuonan piidioksidipitoisuuden funktiona.

Kuvaajista 70–73 nähdään, että anodiunikuonan rautapitoisuuden kasvaessa kuparin, arseenin ja seleenin pitoisuudet laskevat. Samalla sinkin pitoisuus näyttää kasvavan loivasti. Kuvaajien 74–77 perusteella ainoastaan sinkillä näyttäisi olevan melko yksiselitteinen korrelaatio anodiunikuonan piidioksidipitoisuuden kanssa siten, että sinkin pitoisuus kuonassa kasvaa hieman piidioksidipitoisuuden kasvaessa. Kuparin,

arsenin ja seleenin pitoisuudet näyttäisivät puolestaan laskevan piidioksidipitoisuuden kasvun myötä, mutta arvoissa on melko paljon satunnaista vaihtelua.

Kuparipitoisuuden lasku sekä raudan että piidioksidipitoisuuden kasvaessa selittyy sillä, että kuona koostuu suurimmaksi osaksi kuparioksidista sekä yhdessä esiintyvistä raudan ja piin oksideista. Tästä johtuen kuonan rauta- ja piidioksidipitoisuuksien kasvaessa sen kuparipitoisuus pienenee. Arseenin ja seleenin käyttäytyminen puolestaan selittyy kuparipitoisuuden muutoksella. Molemmat alkuaineet esiintyvät kuonassa enimmäkseen kuparin yhteydessä, joten kuparipitoisuuden lasku alentaa myös näiden aineiden pitoisuuksia kuonassa. Sinkki puolestaan sitoutuu erityisesti silikaattisiin faaseihin ja nikkeliferriittiin, minkä takia raudan ja piidioksidin pitoisuuksien kasvaessa myös sinkin pitoisuus kuonassa nousee.

Työssä pyrittiin myös selvittämään, vaikuttaako anodiuunikuonan jäähdystystapa sen mikrorakenteeseen. Tästä syystä koepisteestä 3 otettiin ilmajäähdysteisen näytteen lisäksi myös vesijäähdysteinen näyte. Vesijäähdytetyn anodiuunikuonanäytteen SEM-kuvissa on suurempia spinellifaasin alueita kuin ilmajäähdysteisissä näytteissä. Tämä ei kuitenkaan todennäköisesti johdu näytteen jäähdystystavasta, koska toisin kuin laboratoriomittakaavan kokeissa, teollista näytekauhalla otettua näytettä ei voi upottaa sulana veteen, vaan sen pinnan on annettava ensin jähmettyä. Tämän ja näytteen suuren koon vuoksi jäähtyminen ei tapahdu niin nopeasti, että sillä pitäisi olla vaikutusta kuonan mikrorakenteeseen. Lisäksi vesijäähdytetty näyte on otettu eri anodiuunipanoksesta kuin SEM:llä tutkitut ilmassa jäähdytetyt näytteet, joten erot johtuvat todennäköisesti muista kuin jäähdytykseen liittyvistä tekijöistä.

Vesijäähdysteisen näytteen etu ilmajäähdysteiseen verrattuna on sen käytännöllisyys. Kun näyte on jäähdytetty nopeasti lähes huoneen lämpötilaan, se ei aiheuta samanlaisia välittömiä riskejä kuin pitkään kuumana pysyvä ilmassa jäähdytetty näyte, jonka huolimaton käsittely voi aiheuttaa palovammoja tai muita vaaratilanteita.

## 7.6 Virhelähteitä

Teollisen mittakaavan kokeissa konvertointiprosessin syötön koostumusta ei voida pitää täysin vakiona, vaan se vaihtelee liekkisulatusuunin tuottaman kiven ja konvertterin syötettyjen romujen kemiallisten koostumuksien mukaan. Myös konvertterin pohjalle panostetut anodiuuni- ja loppukuonat vaikuttavat panoksen kemialliseen koostumukseen.

Anodiunikuonanäytteistä kaksi (koepisteet 3 ja 5b) otettiin kuonan kaadosta eikä uunin näytteriästä, mikä voi vaikuttaa näytteiden laatuun. Analyysien perusteella kyseisten näytteiden rauta- ja piidioksidipitoisuudet ovat korkeammat kuin muilla näytteillä. Anodiunikuonien kemialliseen koostumukseen vaikuttavat myös edellisen panoksen valun jäljiltä uunin pohjalle jääneet kuona ja anodikupari, joiden sisältämät epäpuhtaudet liukenevat seuraavaan panokseen. Anodiunun kuparifaasista ei myöskään otettu näytteitä kuonanäytteen oton yhteydessä, vaan kuparin analyysitulokset on saatu valun aikana otetusta näytteestä. Lisäksi jokaisen tutkitun panoksen jälkeen anodiuuniin on otettu toisesta konvertterista lisää blisteriä, jonka koostumusta ei tunneta. Näin ollen valusta otetun näytteen analyysi ei todennäköisesti vastaa täysin vastaavan panoksen blisteri- ja anodiunikuonanäytteitä.

Kokeiden aikana ilmeni myös säännöllisesti poikkeustilanteita. Koepisteessä 1 koeajoon käytettyyn anodiuuniin siirrettiin kuonaa toisesta anodiuunista anodimuottivalun takia, mikä todennäköisesti vaikuttaa kuonanäytteen kemialliseen koostumukseen. Pisteessä 5a anodiunun pohjalla oli jo edellisen konvertteripanoksen blisteriä, minkä johdosta koe toistettiin myöhemmin samoilla prosessiparametreilla (piste 5b), ja pisteen 5a kemiallisen analyysin tuloksia käytettiin vain konvertoinnin jakautumiskertoimien laskemiseen. Koepisteessä 5b kuonaa oli puolestaan jäänyt edellisestä valusta anodiunun pohjalle merkittävästi normaalia enemmän. Lisäksi koepanoksessa 4 konvertterin syötettiin hiekkaa paljon enemmän kuin tavallisesti, mikä lisäsi muodostuvan kuonan määrää merkittävästi. Alkuaineita on siis voinut liueta kuonaan kuonapuhallusvaiheessa tavallista suurempi määrä, millä voi olla vaikutusta rikkaaksipuhallusvaiheen blisterin ja loppukuonan koostumuksiin.



Näytteiden SEM-tarkastelussa tutkittavaksi valitut näytteet eivät edusta koko kuonayäytettä, vaan tutkittavaksi valittiin vasaralla murskatusta kuonakimpaleesta satunnaisesti yksi sopivan kokoinen kappale. Näytteenvalmistustavasta johtuen on mahdotonta sanoa, mistä kohtaa kuonakimpalettä kukin näyte on. Osa eroista näytteiden mikrorakenteiden välillä saattaaakin johtua siitä, että näytekappaleet on otettu kuonakimpaleiden eri kohdista.

## 8 Johtopäätökset

Konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa pidemmälle puhalletuissa näytteissä kupari, arseeni ja antimoni kuonautuivat enemmän, ja myös seleenin ja vismutin kuonautuminen tehostui hieman. Näin ollen näiden alkuaineiden jakautumiseen blisterin ja loppukuonan välillä voidaan vaikuttaa muuttamalla rikkaaksipuhalluksen pituutta. Konvertterissa sulaan puhallettavan kaasun tilavuusvirta on kuitenkin niin suuri, että puhallusajan pidentäminen epäpuhtauksien kuonaamiseksi voi helposti johtaa liian hapettuneeseen blisteriin. Sulan hapetusasteen tarkkuuden kannalta olisikin parempi yrittää vaikuttaa epäpuhtauksien kuonautumiseen anodiunin hapetusvaiheessa, jossa sulaan puhalletun ilman tilavuusvirta on selvästi pienempi. Tällöin pienet muutokset hapetusajassa eivät vaikuta merkittävästi panoksen hapetusasteeseen ja myöhemmin tarvittavan pelkistysvaiheen pituuteen. Toisaalta tulosten perusteella panoksen hapetusasteella voidaan anodiunissa vaikuttaa ainoastaan nikkelin ja lyijyn kuonautumiseen.

Rikkaaksipuhalluksen pituudella ei näytä olevan vaikutusta nikkelin kuonautumiseen, eikä panoksen hapetusasteen vaikutus nikkelin käyttäytymiseen anodiuniprosessissa ole yksiselitteinen. Nikkeliä on kuitenkin mahdollista sitoa kummassakin prosessissa enemmän kuonaan lisäämällä kuonan määrää, jolloin osa anodiin päätyvän nikkelin aiheuttamista ongelmista voitaisiin välttää. Toisaalta lisääntynyt loppu- ja anodiunikuonan määrä voisi konverttereihin panostettaessa aiheuttaa ongelmia esimerkiksi kiinteän magnetiitin muodostumisena.

Edellä mainittujen epäpuhtauksien kuonautumiseen liittyvien toimenpiteiden perimmäinen ongelma on kuitenkin se, että niin loppukuona kuin anodiunikuonakin panostetaan takaisin konvertointiin, jolloin myös kuonan sisältämät epäpuhtaudet siirtyvät seuraavaan panokseen. Epäpuhtaudet siis kiertävät konvertoinnin ja anodiuniprosessin välillä, ja ne poistuvat kierrosta hallitusti vain konvertoinnin kuonapuhalluskuonien mukana. Kuparihakuiset alkuaineet eivät juurikaan kuonaudu kuonapuhalluskuonien mukana.

hallusvaiheessa, joten ne kulkevat prosesseissa kuparin mukana anodiuuniin ja lopulta valun kautta anodikupariin ja elektrolyysiprosessiin, jossa ne voivat aiheuttaa erinäisiä ongelmia. Epäpuhtauksien poistamista voitaisiinkin tehostaa ottamalla loppukuonat ja anodiuunikuonat sivuun prosessista ja käsittelemällä ne erikseen kuparin talteen saamiseksi ja epäpuhtauksien hävittämiseksi.

Jäähtyneiden kuonien sisältämien faasien ja niiden alkuainepitoisuuksien määrittäminen onnistui työssä hyvin. Loppukuonasta ja anodiuunikuonasta SEM–EDS-menetelmällä saatujen kuvien ja analyysien perusteella nikkeli on kuonissa pääosin nikkeliferriittinä. Lyijy sen sijaan sitoutuu pääosin piidioksidipitoisiin faaseihin. Sinkkiä puolestaan esiintyy kuonassa sitoutuneena samoihin faaseihin niin raudan kuin piidioksidinkin kanssa. Kupari ei sitoudu kuonassa mihinkään tiettyyn alkuaineeseen, vaan valtaosa kuonan sisältämästä kuparista on kuparioksidina ja yksittäisinä kuparipisaroina, ja sitä on jonkin verran myös muissa kuonan faaseissa nikkeliferriittiä lukuun ottamatta. Seleenä puolestaan on kuonassa merkittäviä pitoisuuksia vain kuparipisaroiden oksidisulkeumissa.

Yhteenvetona kaikkien alkuaineiden jakautumiskäyttäytymistä hapetusasteen funktiona ei saatu määritettyä. Sekä rikkaaksipuhalluksessa että anodiuunin hapetusvaiheessa tietyt aineet käyttäytyivät melko selkeästi hapetusasteen noustessa, mutta monen alkuaineen kohdalla tuloksista ei voida tehdä yksiselitteisiä johtopäätöksiä, ja näin ollen prosesseja ei pystytä suoraan optimoimaan tulosten pohjalta. Prosessien optimoimiseksi tarvitaankin lisää tämän työn kaltaisia tutkimuksia ja näytteenotto-kampanjoita, joiden avulla alkuaineiden jakautumista voidaan selvittää tarkemmin.

## 9 Jatkoimenpiteet

Luvussa 8 esitettyjen loppukuonan ja anodiuunikuonan kiertoon liittyvien seikkojen perusteella näyttää siltä, että konvertoinnin ja anodiuuniprosessien operointia olisi kannattavaa muuttaa siten, että loppukuonat ja anodiuunikuonat otettaisiin sivuun prosesseista erikseen käsiteltäviksi. Näin voitaisiin vähentää konvertterien ja anodiuunien välillä kiertävien epäpuhtausalkuaineiden määriä sekä niiden sulatolla ja elektrolyysissä aiheuttamia ongelmia. Kuparin lisäksi taloudellista hyötyä olisi mahdollista saada myös kuonien sisältämän nikkelin sekä mahdollisesti lyijyn ja sinkin talteen ottamisella. Jos edellä mainittu kuonien sivuun ottaminen prosesseista toteutetaan, olisi suositeltavaa tutkia epäpuhtausalkuaineiden kuonautumista lisää, jotta voidaan määrittää prosessien talteensaantien kannalta optimaaliset ajotavat.

Blisteripatojen sekaan päätyvän loppukuonan vähentämiseksi olisi kannattavaa kehittää loppukuonan erottamista kaadon yhteydessä edelleen. Lisäksi sulatolla voitaisiin tutkia, olisiko loppukuonan jähmettäminen ennen kaatoa toteutettavissa taloudellisesti kannattavalla tavalla.

Tulevaisuudessa kaikkien tutkimukseen liittyvien sulanäytteiden jäähdyttäminen vedellä on suositeltavaa, ellei erityisesti haluta tutkia jäähdytystavan vaikutusta kuonan rakenteeseen tai ominaisuuksiin. Nopealla vesijäähdytyksellä pystytään ehkäisemään pitkään kuumana pysyvien ilmassa jäähdytettyjen näytteiden käsittelyyn ja siirtelyyn liittyviä riskejä.

## Lähteet

1. Anonyymi, Boliden Harjavalta, <https://www.boliden.com/fi/operations/smelters/boliden-harjavalta>, 4.3.2019.
2. Ruohonen, J., *Kuparisulaton pölykierto*, Opinnäytetyö, Satakunnan ammattikorkeakoulu, Pori 2015, 44 s.
3. Anonyymi, Outotec flash furnace, <http://www.outotec.com/products/smelt-and-converting/flash-furnace/>, 18.6.2019.
4. Schlesinger, M. E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G.I., *Extractive Metallurgy of Copper*, Elsevier, London 2011, 455 s.
5. Sohn, H. Y., *Treatise on Process Metallurgy, Chapter 2.1 - Copper Production*, Elsevier, Boston 2014, ss. 534–624.
6. Petkov, V., *Degradation mechanisms of copper anode furnace refractory linings*, Väitöskirja, Katholieke universiteit leuven, Leuven 2007, 186 s.
7. Kytö, M., Vartiainen, A., Kuonat kuparin ja nikkelin liekkisulatuksessa, AEL INSKO, Helsinki 1993, 83 s.
8. Willis, G.M. & Toguri, J.M., Yazawa's Diagram, *The AusIMM Metallurgical Society Special Paper*. 2009. [http://shop.ausimm.com.au/Content/docs/yazawas\\_diagram\\_id232.pdf](http://shop.ausimm.com.au/Content/docs/yazawas_diagram_id232.pdf).
9. Hwang, J., Monteiro, S. N., Bai. C., Carpenter, J., Ikhmayies, S., Peng, Z., Zhang, M., Li, B., *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, John Wiley & Sons Incorporated, Somerset 2013, 574 s.
10. Kytö, M., Vartiainen, A., Kuonat kuparin konvertoinnissa ja raffinoinnissa, AEL INSKO, Helsinki 1993, 69 s.

11. Mackey, P.J., The physical chemistry of copper smelting Slags-A review, *Can.Metall.Q.* **21** (3) (1982) ss. 221-260.
12. Shook, A. A., Online SO<sub>2</sub> Analysis Of Copper Converter Off-Gas, *Proceedings of Copper 99 International Conference*, toim. George, D. B., Chen, W. J., Mackey, P. J., Weddick, A.J. The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, ss. 465–475.
13. Taskinen, P., Kuparin ja nikkelin sulatuksen kuonat, POHTO, Oulu 2011, 26 s.
14. Marjakoski, M., *Prosessiparametrien vaikutus alkuainejakaumiin kuparin Peirce-Smith -konvertointiprosessin aikana*, Diplomityö, Aalto-yliopisto, Espoo 2016 89 s.
15. Taskinen, P., Kojo, I., Lahtinen, M., Jokilaakso, A. & Akdogan, G., Matte converting in copper smelting, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. **128** (2019) 58-73.
16. Tan, P., Applications of thermodynamic modeling in copper converting operations, *International journal of materials research*. **98** (2007) 995-1003.
17. Fukunaka, Y., Desulfurization kinetics of molten copper by gas bubbling, *Metallurgical and Materials Transactions A*. **22** (1991) 5.
18. Selivanov, E.N., Oxide inclusions in copper during its fire refining, *Non-ferrous Metals*. (2013) 19-22.
19. Soltanieh, M., Copper reduction in anode furnaces with natural gas, *Can.Metall.Q.* **44** (2005) 429-434.
20. Riveros, G., Factors Affecting The Rate Of Copper Reduction During Copper Refining, *Yazawa International Symposium*, toim. Kongoli, F., Itagaki, K., Yamauchi, C., Sohn, H. Y. The Minerals, Metals and Materials Society, 2003, ss. 431-444.

21. Shishin, D., Hidayat, T., Jak, E., Decterov, S.A., Belov, G., *Thermodynamic database for pyrometallurgical copper extraction*, 2016. [https://www.researchgate.net/publication/305470136\\_Thermodynamic\\_database\\_for\\_pyrometallurgical\\_copper\\_extraction](https://www.researchgate.net/publication/305470136_Thermodynamic_database_for_pyrometallurgical_copper_extraction).
22. Toscano, P. & Utigard, A., Nickel, copper, and cobalt slag losses during converting, *Metallurgical and Materials Transactions B* **34** (2003) 121-125.
23. Kashima, M., Eguchi, M. & Yazawa, A., Distribution of Impurities between Crude Copper, White Metal and Silica-Saturated Slag, *Transactions of the Japan Institute of Metals* **19** (1978) 152-158.
24. Tirronen, T., Sukhomlinov, D., O'Brien, H., Taskinen, P., Lundström, M., Distributions of lithium-ion and nickel-metal hydride battery elements in copper converting, *Journal of Cleaner Production* **168** (2017) 399-409.
25. Degterov, S.A. & Pelton, A.D., Thermodynamic modeling of lead distribution among matte, slag, and liquid copper, *Metallurgical and Materials Transactions B* **30** (1999) 1033-1044.
26. Heo, J.H., Park, S. & Park, J.H., Effect of Slag Composition on the Distribution Behavior of Pb between  $\text{FeO-SiO}_2$  (-CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Slag and Molten Copper, *Metallurgical and Materials Transactions B* **43** (2012) 1098-1105.
27. Nakajima, K., Takeda, O., Miki, T., Matsubae, K. & Nagasaka, T., Thermodynamic Analysis for the Controllability of Elements in the Recycling Process of Metals, *Environ.Sci.Technol* **45** (2011) 4929-4936.
28. Degterov, S.A., Dessureault, Y. & Pelton, A.D., Thermodynamic Modeling of Zinc Distribution Among Matte, Slag and Liquid Copper AU - Degterov, Sergei A, *Can.Metall.Q.* **39** (2000) 43-54.

29. Nagamori, M., Mackey, P.J., Thermodynamics of Copper Matte Converting: Part II. Distribution of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As Between Copper, Matte and Slag in the Noranda Process, *Metallurgical Transactions B* **9** (1978) 567-579.
30. Nagamori, M., Mackey, P.J., Distribution equilibria of Sn, Se and Te between FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO<sub>0.5</sub> slag and metallic copper, *Metallurgical Transactions B* **8** (1977) 39-46.
31. Schlitt, W.J., Richards, K.J., The behavior of selenium and tellurium in metal-matte systems, *Metallurgical Transactions* **4** (1973) 819-825.
32. Fang, L., Lynch, D.C., Evaluation of the behavior of selenium in silicate slag, *Metallurgical Transactions B* **18** (1987) 181-187.
33. Nagamori, M., Mackey, P.J., Tarasoff, P., The distribution of As, Sb, Bi, Se, and Te between molten copper and white metal, *Metallurgical and Materials Transactions B* **6** (1975) 197-198.
34. Roghani, G., Takeda, Y., Itagaki, K., Phase equilibrium and minor element distribution between FeOx-SiO<sub>2</sub>-MgO-based slag and Cu<sub>2</sub>S-FeS matte at 1573 K under high partial pressures of SO<sub>2</sub>, *Metallurgical and Materials Transactions B* **31** (2000) 705-712.
35. Chen, C., Zhang, L., Jahanshahi, S., Thermodynamic Modeling of Arsenic in Copper Smelting Processes, *Metallurgical and Materials Transactions B* **41** (2010) 1175-1185.
36. Font, J. M., Modeling Of Arsenic Distribution Between Slags And Copper Mattes Or Liquid Copper, *Materials Transactions* **40** (2003) 20-26.
37. Nagamori, M., Mackey, P.J., Tarasoff, P., Copper solubility in FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag and distribution equilibria of Pb, Bi, Sb and As between slag and metallic copper, *Metallurgical Transactions B* **6** (1975) 295-301.



38. Chen, C., Thermodynamic modelling of minor elements in copper smelting processes, *Sohn International Symposium*, toim. F. Kongoli ja R.G. Reddy, The Minerals, Metals & Materials Society, 2006, ss. 335-348.
39. Hidayat, T., Chen, J., Hayes, P.C. Jak, E., Distributions of Ag, Bi, and Sb as Minor Elements between Iron-Silicate Slag and Copper in Equilibrium with Tridymite in the Cu-Fe-O-Si System at T = 1250 °C and 1300 °C (1523 K and 1573 K), *Metallurgical and Materials Transactions B* **50** (2019) 229-241.
40. Chaubal, P.C., Nagamori, M., Volatilization of bismuth in copper matte converting—computer simulation, *Metallurgical and Materials Transactions A* **13** (1982) 339.
41. Jimbo, I., Goto, S., Ogawa, O., Equilibria between silica-saturated iron silicate slags and molten Cu-As, Cu-Sb, and Cu-Bi Alloys, *Metallurgical Transactions B* **15** (1984) 535-541.
42. Chen, C., Wright, S., Distribution of Bi Between Slags and Liquid Copper, *Metallurgical and Materials Transactions B* **47** (2016) 1681-1689.
43. Kerfoot, D. G. E., Nickel, Teoksessa *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim 2003, ss. 37-98. DOI: 10.1002/14356007.a17\_157.
44. Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., Davenport, W.G., Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt, Teoksessa *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier, Oxford 2011, ss. 21-354.
45. Chen, T.T., A mineralogical overview of the behavior of nickel during copper electrorefining, *Metallurgical and Materials Transactions A* **21** (1990) 229.
46. Wenzl, C., Filzwieser, A., Antrekowitsch, H., Review of anode casting - Part I: Chemical anode quality, *Erzmetall* **60** (2007) 77-83.

47. Holland, K., Sukhomlinov, D., Naakka, V., Jokilaakso, A., Taskinen, P., Behavior of Co, Ni and Precious Metals in Copper Converting Process: Experimental Study, *Energy Technologies Symposium*, Toim. Sun, Z. et al, Springer International Publishing, Phoenix 2018, ss. 217-224.
48. Wihlman, S., *Sähköpostiviesti*, 4.6.2019.
49. Thompson, M., Walsh, J.N., *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*, 2. painos, Blackie & Son Ltd., New York 1989, 316 s.
50. Jarvis, K. E., Gray, A.L., Houk, R.S., *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Chapman and Hall, New York 1992, 380 s.
51. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, New York, USA 1998, 1004 s.
52. Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 3. painos, Springer US, New York 2003, 689 s.
53. Brongseest, M., *Physics of Schottky electron sources: Theory and optimum operation*, Jenny Stanford Publishing, New York 2013, 266 s.
54. Stokes, D., *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM): Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, John Wiley & Sons Incorporated, New York 2008, 234 s.
55. Klemettinen, L. 2017, *Kokeellinen hivenainepitoisuuksien määrittäminen kupari-kuonatasapainoista laserablaatiomenetelmällä*, Diplomityö, Aalto-yliopisto, Espoo 2017, 162 s.
56. Callister, W. D., *Materials science and engineering: an introduction*, 7. painos, John Wiley, New York 2007, 739 s.

57. Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., *Electron Microscopy and Analysis*,  
3. painos, CRC Press, London 2000, 264 s.

## LIITE 1. Jakautumiskertoimet prosesseissa

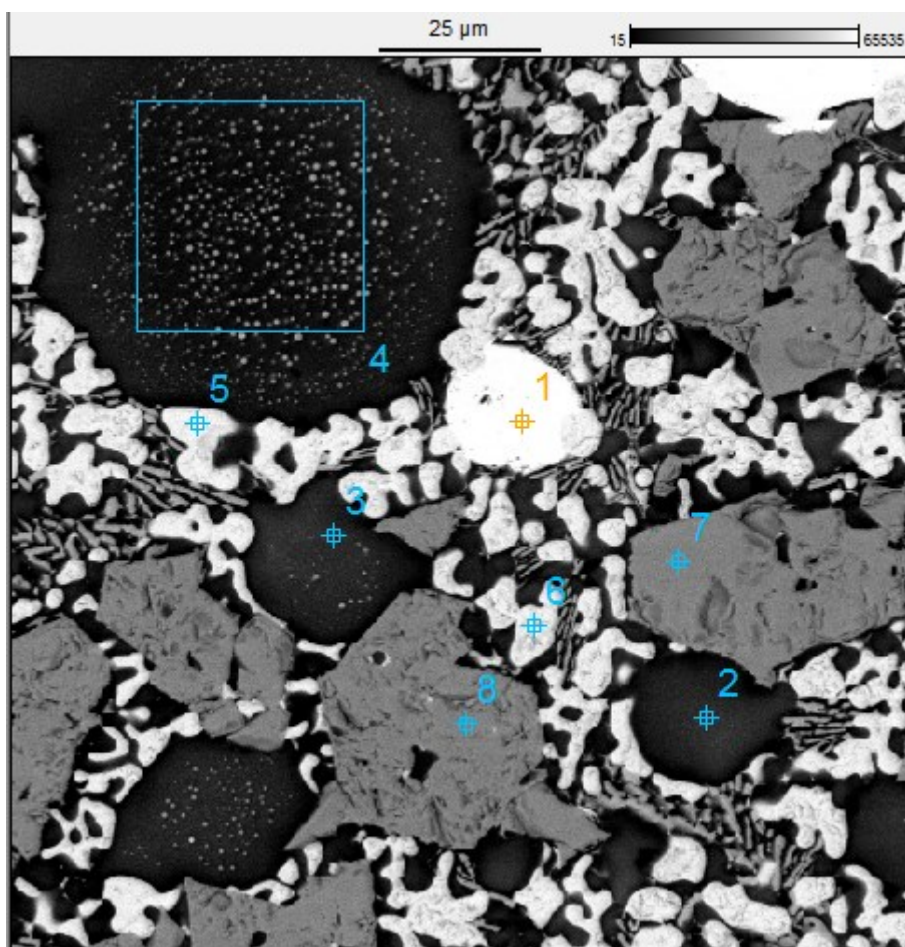
Taulukko 1. Tutkittujen alkuaineiden jakautumiskertoimet blisterikuparin ja loppukuonan välillä konvertoinnin rikkaaksipuhallusvaiheessa.

Koepiste	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb	Bi
1. Yli/Yli*	0,017	0,107	1,823	0,002	0,409	0,476	0,152	0,011	0,455
2. Yli/Yli	0,015	0,112	2,473	0,002	0,720	1,125	0,217	0,008	0,597
3. Yli/Norm.	0,019	0,084	2,220	0,002	0,543	1,025	0,202	0,012	0,613
4. Norm./Yli	0,021	0,125	2,645	0,002	1,462	1,000	0,299	0,009	0,704
5a. Norm./Norm.	0,014	0,111	2,357	0,002	1,214	1,038	0,221	0,010	0,692
5b. Norm./Norm.	0,023	0,130	1,859	0,002	0,405	0,590	0,104	0,007	0,405

Taulukko 2. Tutkittujen alkuaineiden jakautumiskertoimet kuparin ja kuonan välillä anodiuniprosessin hapetusvaiheessa.

Koepiste	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb	Bi
1. Yli/Yli*	-	0,16	1,97	-	0,43	0,61	0,18	0,03	0,39
2. Yli/Yli	-	0,16	2,22	-	0,45	0,70	0,15	0,04	0,38
3. Yli/Norm.	-	0,14	2,32	-	0,65	1,01	0,21	0,04	0,45
4. Norm./Yli	-	0,11	2,04	-	0,41	0,45	0,18	0,03	0,32
5a. Norm./Norm.	-	0,25	1,84	-	0,39	0,44	0,15	0,04	0,33
5b. Norm./Norm.	-	0,12	2,56	-	0,66	0,79	0,18	0,02	0,36

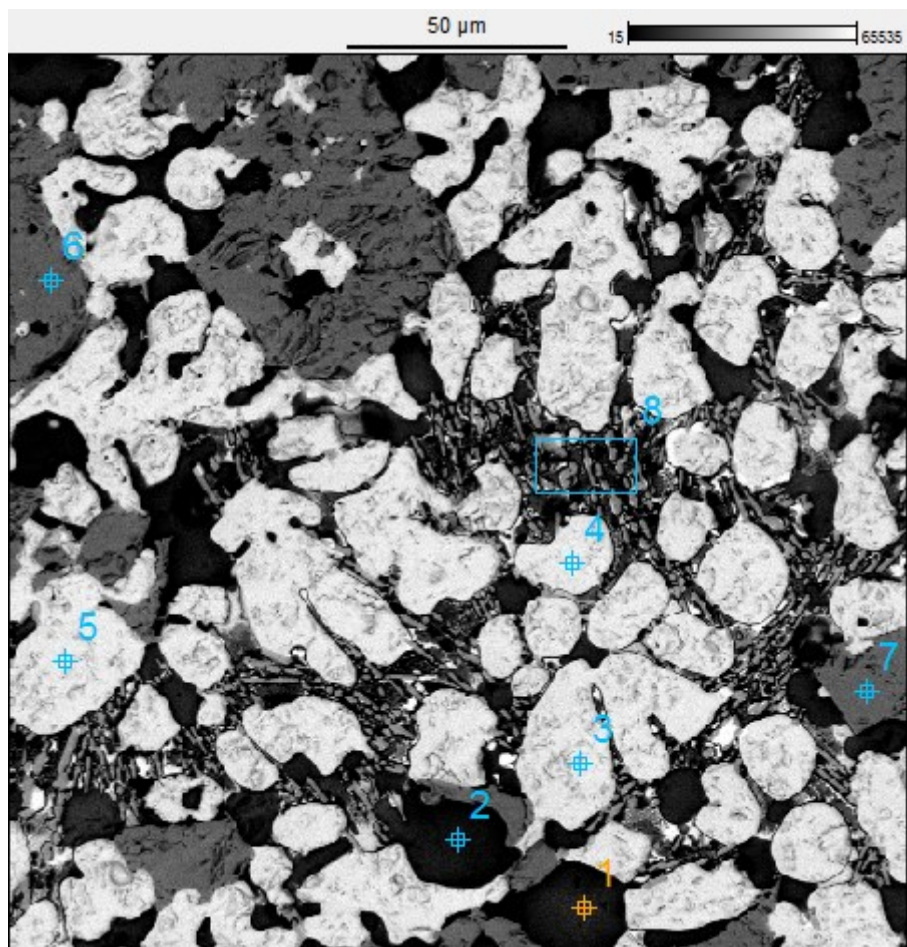
## LIITE 2. Loppukuonanäytteiden SEM-kuvat



Kuva 1. 31.1. klo 9.10. Koepiste 5. Normaali konvertointi, normaali hapetus.

Taulukko 1. Kuvaan 1 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

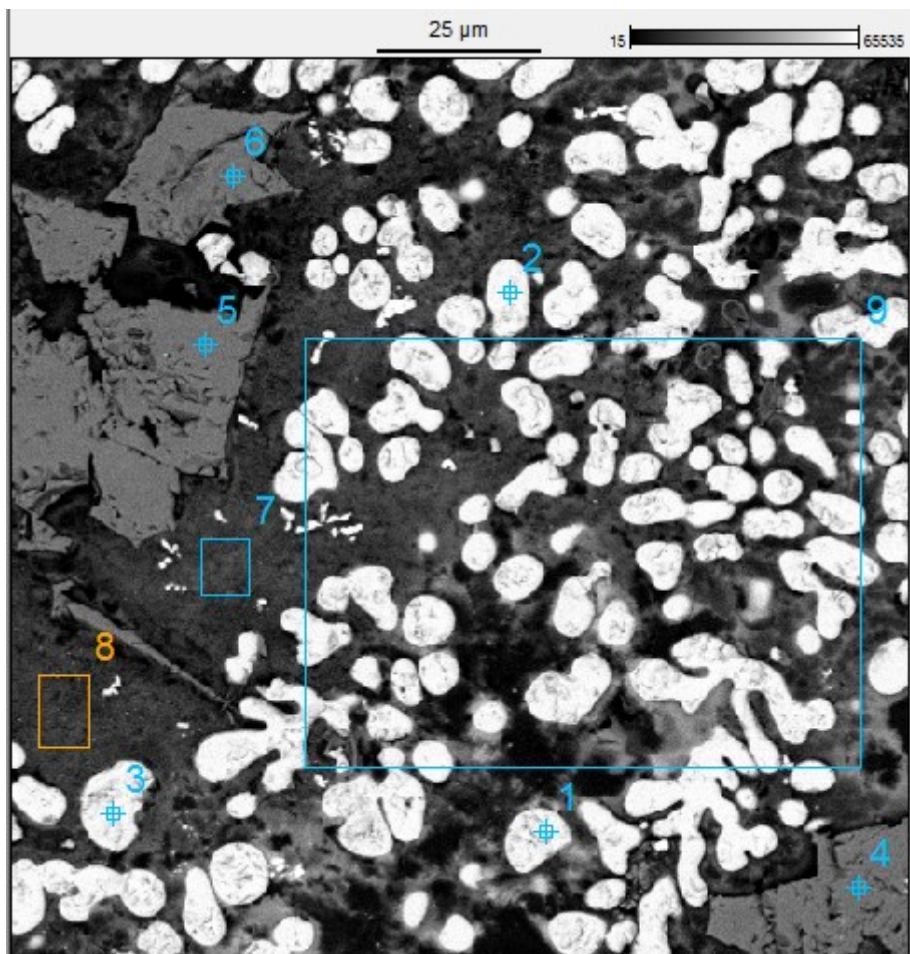
Piste	O	Al	Si	K	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Sb	Pb	Bi
1	0,96	0,00	0,00	0,00	0,71	0,00	0,18	97,64	0,00	0,28	0,00	0,00	0,15	0,09	0,00
2	41,04	2,89	27,78	1,45	5,24	0,19	0,25	11,32	0,71	0,15	0,00	0,00	0,00	7,43	0,00
3	41,38	2,99	27,97	1,59	4,80	0,22	0,25	12,26	0,68	0,17	0,00	0,00	0,00	6,52	0,00
4	40,90	3,30	26,84	1,78	4,77	0,14	0,27	16,13	0,55	0,25	0,00	0,00	0,07	4,30	0,00
5	10,50	0,00	0,00	0,00	0,95	0,06	0,01	88,38	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,04
6	7,72	0,00	0,00	0,00	2,07	0,04	0,12	90,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00
7	25,44	1,50	0,53	0,00	45,95	0,58	22,09	1,26	1,11	0,18	0,00	1,21	0,00	0,04	0,00
8	25,86	1,53	0,50	0,00	46,37	0,71	21,40	1,45	0,84	0,10	0,06	1,07	0,00	0,00	0,00



Kuva 2. 30.1. klo 9.50. Koepiste 1. Yli konvertointi, pitkä hapetus, ei loppukuonaa anodiuniin.

Taulukko 2. Kuvaan 2 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

Piste	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Sb	Pb	Bi
1	38,55	0,36	2,79	24,65	1,49	5,53	0,17	0,15	12,32	1,20	0,82	0,00	0,00	0,00	10,73	0,00
2	40,79	0,31	2,75	27,32	1,49	5,60	0,19	0,22	8,54	1,55	0,62	0,00	0,00	0,00	9,48	0,00
3	10,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	0,10	0,07	88,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	10,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,02	0,13	88,35	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,09
5	9,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,04	0,09	89,12	0,00	0,00	0,09	0,00	0,01	0,00	0,00
6	26,90	0,40	1,85	0,69	0,00	43,58	0,81	21,72	1,47	1,64	0,12	0,02	0,79	0,00	0,00	0,00
7	26,13	0,31	1,00	0,45	0,00	47,18	0,96	19,13	2,04	1,93	0,22	0,03	0,62	0,00	0,00	0,00
8	30,74	1,21	0,00	16,78	0,37	16,47	0,25	0,18	27,68	1,30	0,39	0,09	0,00	0,44	3,55	0,00



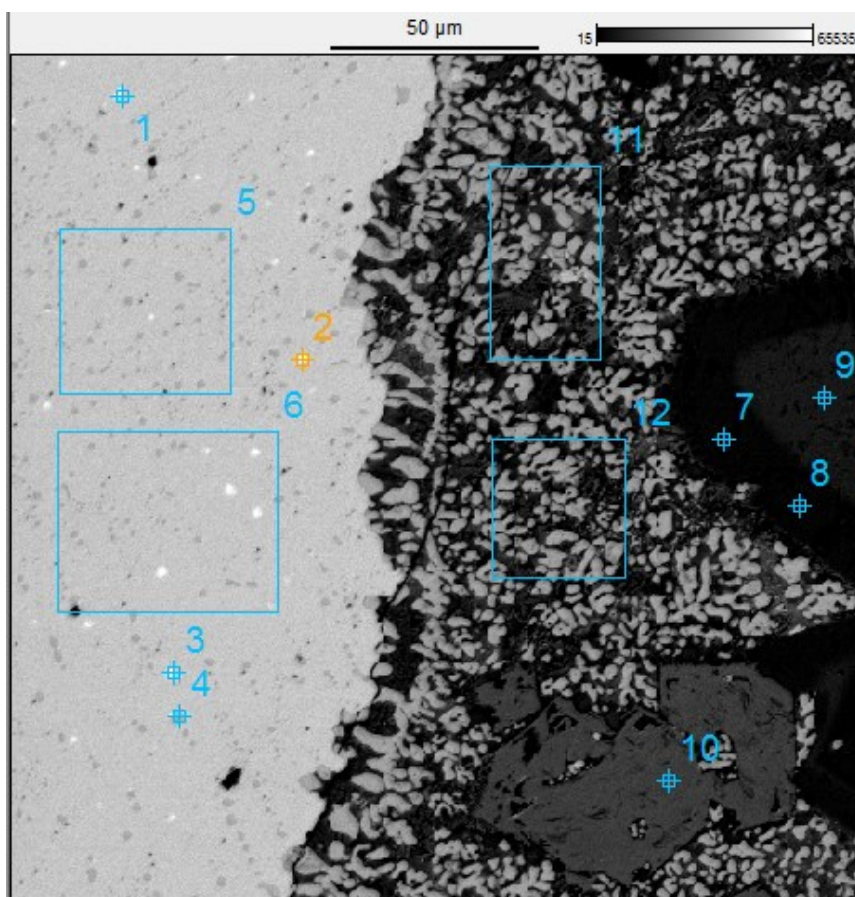
Kuva 3. 31.1. klo 13.00. Koepiste 2. Yli konvertointi, pitkä hapetus.

Taulukko 3. Kuvaan 3 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

Piste	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Sb	Pb	Bi
1	10,47	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	0,07	0,00	88,27	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00	0,06
2	10,23	0,00	0,00	0,00	0,00	1,04	0,00	0,11	88,49	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,05	0,00
3	10,76	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	0,09	0,20	87,33	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,08	0,00
4	23,65	0,52	1,79	0,40	0,00	48,72	0,89	19,82	1,43	1,87	0,21	0,08	0,63	0,00	0,00	0,00
5	26,29	0,65	1,68	0,36	0,00	47,66	0,89	18,40	1,40	1,85	0,15	0,04	0,60	0,00	0,03	0,00
6	26,04	0,63	1,76	0,37	0,00	47,04	0,95	19,01	1,75	1,71	0,11	0,07	0,59	0,00	0,00	0,00
7	36,00	1,42	1,60	22,60	0,73	11,07	0,38	0,30	13,78	1,53	0,65	0,03	0,00	0,00	8,94	0,00
8	36,97	1,40	1,63	23,49	0,88	11,28	0,31	0,34	12,87	1,23	0,72	0,05	0,00	0,00	8,01	0,00
9	26,80	0,90	0,40	15,16	0,35	7,37	0,19	0,00	40,80	1,78	0,74	0,00	0,00	0,00	4,83	0,09



### LIITE 3. Anodiunikuonanäytteiden SEM-kuvat

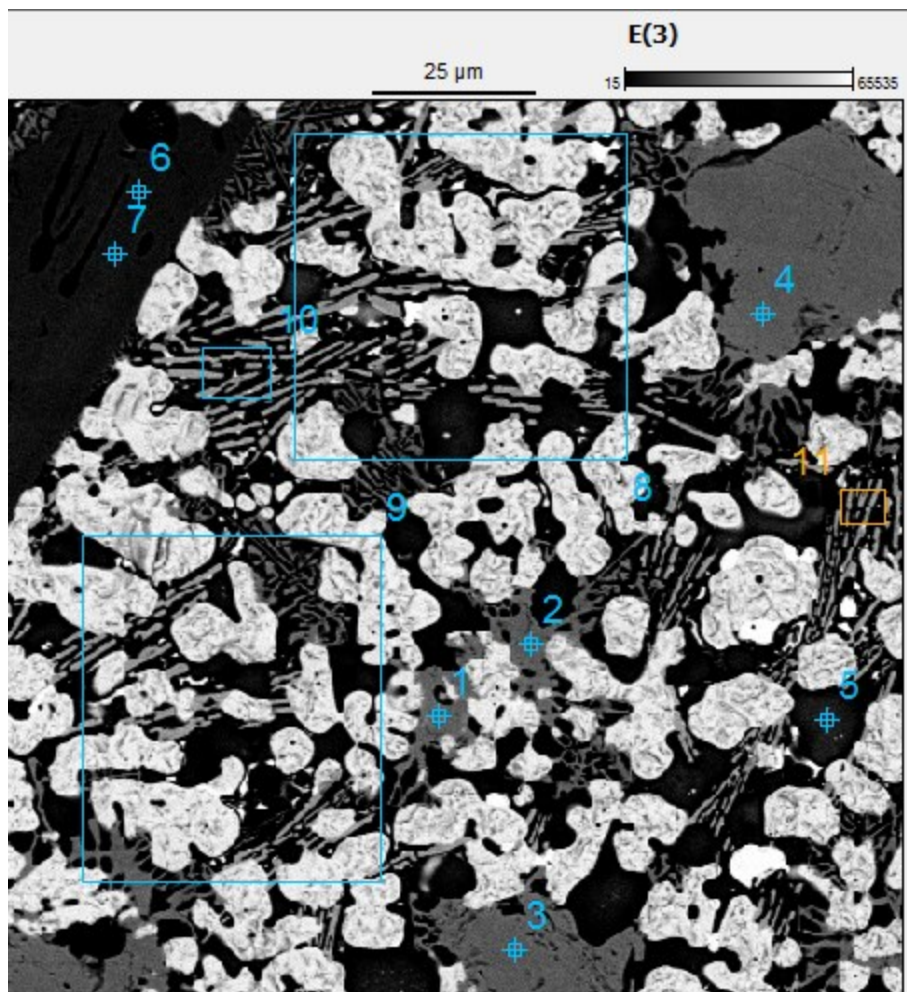


Kuva 1. 31.1. klo 14.10. Koepiste 2. Yli konvertointi, pitkä hapetus.

Taulukko 1. Kuvaan 1 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

Piste	O	Mg	Al	Si	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb	Bi
1	1,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	94,50	0,00	0,91	0,00	0,00	0,08	2,53
2	9,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,97	36,25	0,00	17,37	1,29	4,32	4,99	24,93
3	5,93	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,96	64,05	0,00	12,25	0,73	1,32	1,96	12,68
4	8,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,24	91,58	0,00	0,00	0,05	0,00	0,07	0,00
5	1,58	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,19	98,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
6	1,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	98,09	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,01
7	34,36	8,72	0,00	15,10	4,71	0,44	34,60	1,13	0,39	0,52	0,00	0,00	0,04	0,00
8	34,90	8,82	0,00	14,96	4,38	0,54	35,04	0,00	0,64	0,67	0,00	0,00	0,05	0,00
9	31,84	4,28	0,00	14,17	3,89	0,46	43,08	1,04	0,72	0,46	0,00	0,02	0,03	0,02
10	25,83	0,54	2,90	0,38	42,38	0,76	21,00	3,04	1,47	0,21	0,19	0,08	0,09	0,00
11	25,44	0,37	0,00	11,52	11,19	0,20	2,44	44,09	0,79	0,76	0,16	0,00	2,21	0,02
12	24,70	0,63	0,00	11,18	11,60	0,28	1,44	47,46	0,00	0,00	0,00	0,16	1,89	0,00

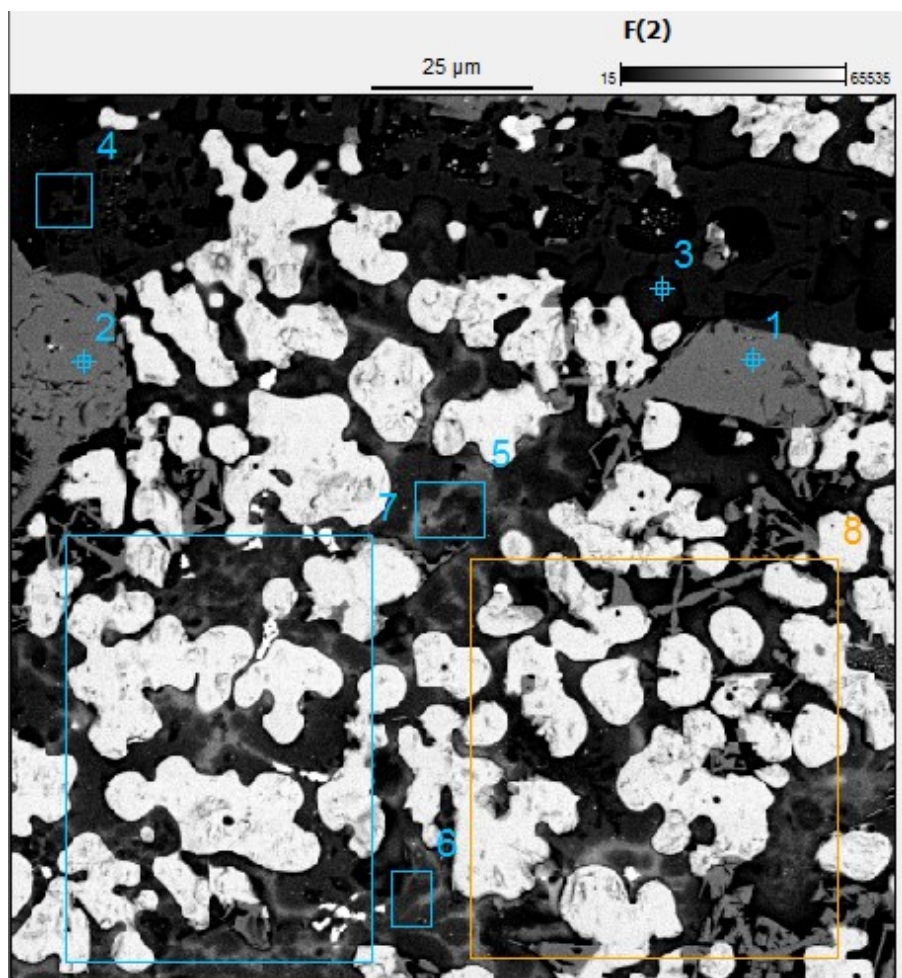




Kuva 2. 31.1. klo 10.00. Koepiste 5. Normaali konvertointi, normaali hapetus.

Taulukko 2. Kuvaan 2 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

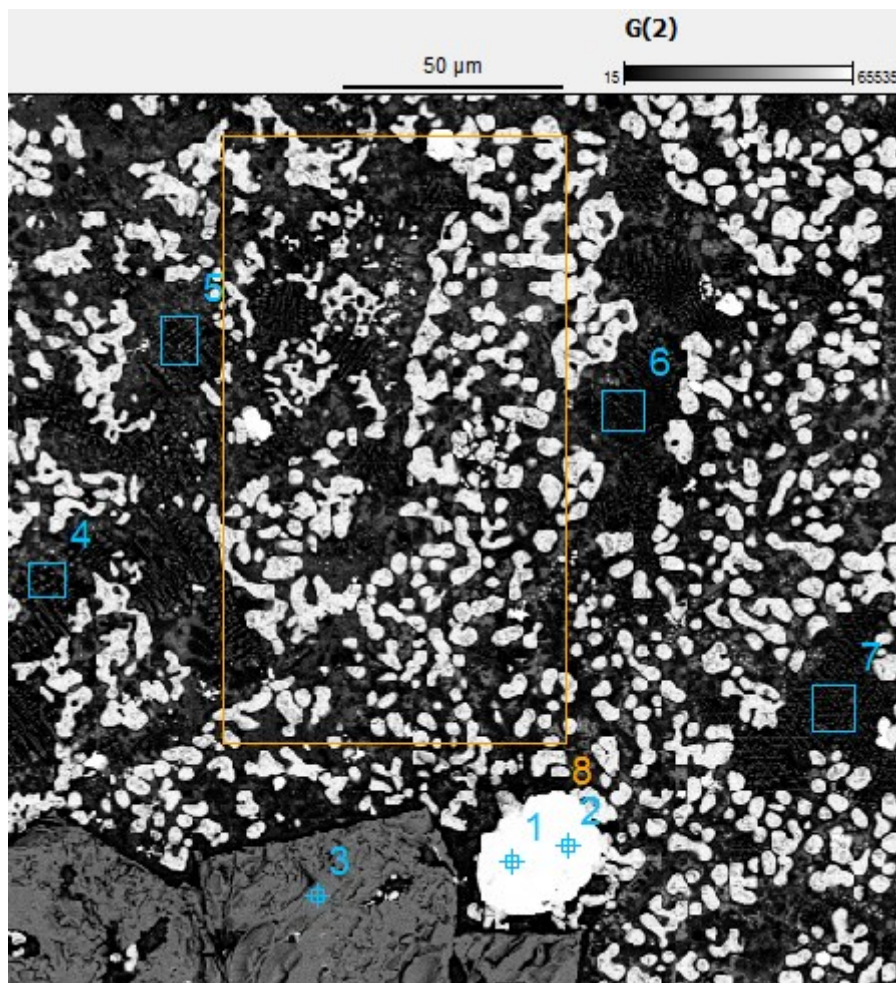
Piste	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sn	Sb	Pb	Bi
1	27,58	0,52	1,15	2,01	0,00	0,00	38,68	0,48	23,95	3,41	1,04	0,10	0,02	0,87	0,06	0,03	0,00
2	27,41	0,45	0,82	2,00	0,00	0,00	40,55	0,43	22,65	3,13	1,63	0,15	0,01	0,72	0,00	0,06	0,00
3	27,27	0,49	1,41	1,78	0,00	0,00	39,97	0,56	24,04	1,70	1,32	0,19	0,00	1,03	0,00	0,00	0,12
4	27,78	0,61	1,36	2,04	0,00	0,00	38,88	0,57	24,06	1,95	1,55	0,02	0,05	0,99	0,00	0,02	0,02
5	39,86	0,57	3,16	25,36	1,21	1,14	3,78	0,50	0,09	7,39	2,74	1,33	0,00	0,00	0,36	11,24	0,00
6	33,32	6,11	0,00	14,35	0,00	0,00	3,92	0,56	37,13	2,17	2,06	0,28	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00
7	33,01	5,95	0,00	14,40	0,00	0,00	4,28	0,63	37,75	2,00	1,69	0,26	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
8	25,47	0,60	0,00	13,17	0,35	0,26	7,81	0,13	0,00	48,44	0,52	0,37	0,00	0,00	0,15	2,09	0,65
9	24,58	0,62	0,00	11,30	0,33	0,21	8,28	0,11	1,42	50,92	0,33	0,13	0,00	0,00	0,13	1,62	0,02
10	31,01	1,07	0,00	15,56	0,35	0,95	18,72	0,20	0,81	26,46	1,58	0,96	0,04	0,00	0,00	1,98	0,00
11	31,60	0,37	0,90	18,41	0,54	0,00	18,27	0,14	0,23	24,49	0,79	1,14	0,41	0,00	0,22	2,16	0,09



Kuva 3. 30.1. klo 11.00. Koepiste 1. Yli konvertointi, pitkä hapetus, ei kuonaa anodiin.

Taulukko 3. Kuvaan 3 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

Piste	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb	Bi
1	24,51	0,46	1,16	1,04	0,00	0,00	46,69	0,52	21,53	1,62	1,56	0,29	0,11	0,00	0,04	0,00
2	24,08	0,68	1,59	2,25	0,00	0,00	41,61	0,49	24,74	2,04	1,51	0,39	0,00	0,01	0,04	0,07
3	39,04	0,28	3,24	26,57	1,74	1,00	6,05	0,11	0,83	10,03	1,46	0,88	0,00	0,59	5,99	0,00
4	36,20	4,03	2,40	23,21	1,24	0,38	6,77	0,31	16,17	4,42	1,52	0,75	0,00	0,00	1,62	0,00
5	35,87	1,35	1,39	23,70	0,86	1,20	7,95	0,43	0,17	13,57	2,40	1,54	0,12	0,02	7,35	0,00
6	35,90	1,10	1,36	23,33	0,82	0,97	8,67	0,28	0,11	15,51	1,91	1,56	0,09	0,02	6,31	0,06
7	23,38	0,92	0,00	12,93	0,37	0,38	5,65	0,16	0,00	51,39	0,83	0,17	0,00	0,00	3,00	0,09
8	23,39	0,80	0,00	12,54	0,37	0,31	8,77	0,12	1,44	48,24	0,82	0,06	0,00	0,00	2,30	0,02

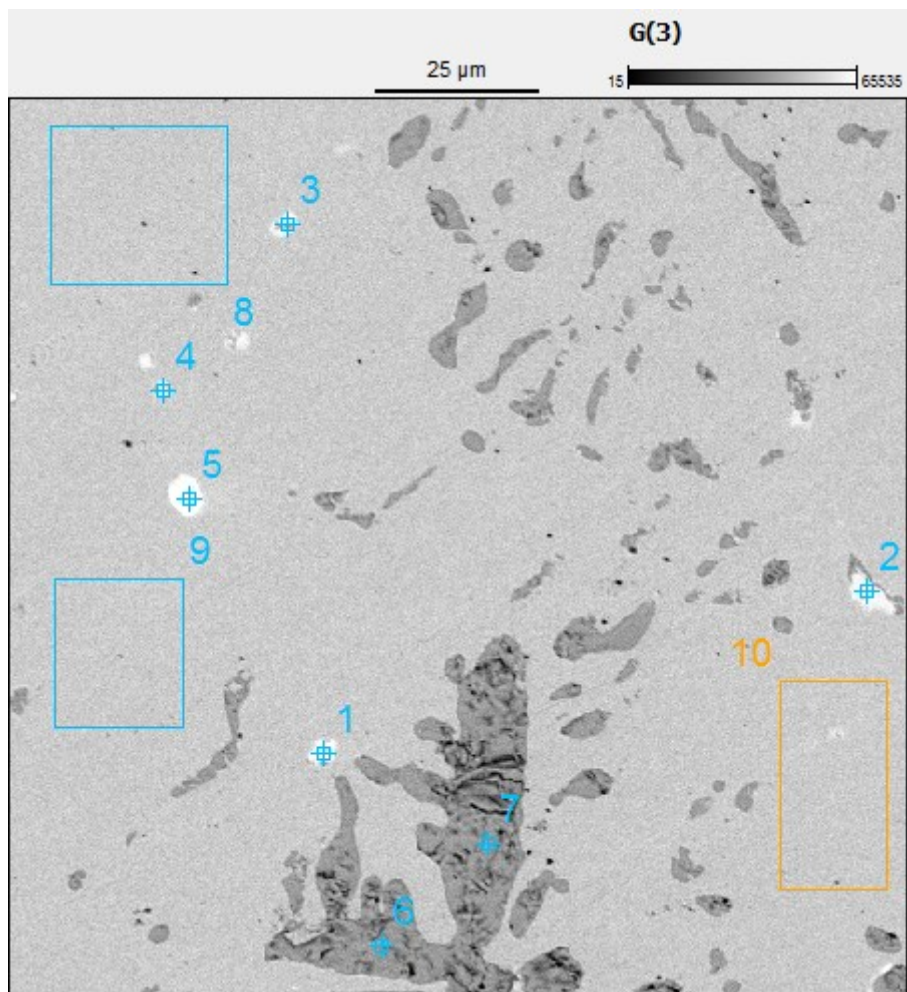


Kuva 4. 29.1. klo 15.40. Koepiste 3. Yli konvertointi, normaali hapetus. Vesijäähdytetty näyte.

Taulukko 4. Kuvaan 4 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

Piste	O	Mg	Al	Si	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb	Bi
1	0,78	0,00	0,08	0,00	1,61	0,18	0,03	97,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
2	0,91	0,00	0,07	0,00	1,09	0,11	0,07	97,56	0,00	0,00	0,05	0,07	0,04	0,00
3	26,08	0,49	1,75	0,36	49,17	0,72	18,35	1,58	1,21	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00
4	36,54	1,25	1,57	20,56	21,20	0,40	1,90	9,04	2,12	0,61	0,07	0,03	2,73	0,00
5	35,26	1,15	1,54	18,61	27,07	0,43	2,15	7,24	2,32	0,47	0,06	0,00	2,07	0,00
6	36,89	0,86	1,66	20,17	26,16	0,50	4,33	5,37	2,06	0,32	0,00	0,10	0,05	0,00
7	36,66	0,87	1,77	20,30	24,32	0,39	4,51	5,77	1,69	0,37	0,00	0,00	1,57	0,00
8	28,89	1,31	0,00	15,23	8,44	0,12	0,35	41,66	0,00	0,00	0,00	0,00	2,46	0,00





Kuva 5. Kuparipisara. 29.1. klo 15.40. Koepiste 3. Yli konvertointi, normaali hapetus.

Taulukko 5. Kuvaan 5 merkittyjen pisteiden alkuainekoostumukset massaprosentteina.

Piste	O	S	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Sb	Te	Pb	Bi
1	18,28	0,00	3,11	0,17	9,62	35,51	0,00	7,92	0,12	0,00	13,18	0,00	4,60	7,48
2	0,87	2,12	0,04	0,00	0,08	61,82	0,00	0,00	27,95	1,59	0,04	5,45	0,05	0,00
3	7,86	0,00	0,00	0,00	0,24	79,68	0,00	2,33	5,09	0,47	0,60	1,03	1,66	1,04
4	1,89	0,00	0,00	0,00	0,10	69,76	0,00	0,10	22,32	0,78	0,17	4,82	0,00	0,08
5	14,55	0,00	0,04	0,09	1,48	15,55	0,18	18,93	0,24	0,00	4,27	0,00	8,57	35,80
6	10,89	0,00	0,00	0,09	0,21	88,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7	10,37	0,00	0,00	0,04	0,07	89,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02
8	1,13	0,00	0,00	0,00	0,44	98,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,85	0,00	0,02	0,00	0,25	98,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	1,17	0,00	0,00	0,00	0,71	97,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00

## LIITE 4. Konvertteripanosten kiven analyysit

Taulukko 1. Konvertteripanoksiin syötetyn kiven analyysit. Ajotapa-sarakkeen tiedot ovat muodossa konvertterin puhalluksen pituus/anodiin hapetuksen pituus. Tähden merkityn panoksen kohdalla anodiin siirrettiin mahdollisimman vähän lopukuonaa.

CULKIVI	Koepisteen ajotapa	Näyte otettu	Bi	As	Pb	Cu	Zn	Ni	Fe	Co	S	Sb	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	CaO	Se	Te	Summa
PVM		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
29.01.2019		4:00	0,084	0,28	0,91	62,94	1,15	0,82	10,80	0,04	22,3							
29.01.2019	Yli/Norm.	7:40	0,066	0,22	0,78	66,52	0,93	0,84	8,21	0,05	21,5	0,03	0,01	0,04	0,01	0,06	0,02	99,3
29.01.2019		9:35	0,084	0,24	0,95	65,82	1,01	0,82	8,60	0,06	21,5	0,03	0,01	0,05	0,01	0,06	0,02	99,3
30.01.2019	Yli/Yli*	3:00	0,055	0,27	0,81	64,16	1,15	0,64	10,41	0,04	22,0							
30.01.2019		6:45	0,063	0,22	0,79	65,18	1,00	0,81	9,36	0,07	21,6	0,02	0,01	0,04	0,00	0,06	0,01	99,3
30.01.2019	Norm/Norm	22:15	0,080	0,34	0,85	63,74	1,04	0,78	10,69	0,05	22,3							
31.01.2019		5:05	0,069	0,32	0,89	62,58	1,11	0,70	11,56	0,05	22,2							
31.01.2019	Yli/Yli	7:25	0,073	0,24	0,81	63,90	1,01	0,70	10,64	0,06	21,6	0,03	0,01	0,04	0,01	0,05	0,02	99,2
31.01.2019		9:20	0,078	0,23	0,83	60,90	1,03	0,58	13,95	0,06	22,0	0,03	0,01	0,04	0,00	0,05	0,02	99,8
01.02.2019	Norm/Yli	1:30	0,112	0,21	0,87	61,03	1,27	0,57	13,03	0,04	22,7	0,03	0,00	0,04	0,00	0,05	0,02	99,4
01.02.2019		7:10	0,096	0,25	0,78	63,00	1,12	0,63	11,52	0,05	21,8	0,03						
05.02.2019	Norm/Norm	2:30		0,15	0,24	0,76	64,56	1,03	0,66	10,29	0,0	22,196						
05.02.2019		4:20		0,19	0,24	0,84	63,59	1,06	0,68	10,43	0,0	22,11						

## LIITE 5. Konvertterien panostukset

Taulukko 1. Koepanoksen 1 (Ylipuhallus, pitkä hapetusvaihe, ei loppukuonaa anodiuniin) konvertterin panostukset.

klo	Panosmateriaali	Määrä (kg)
3:46	Kivi	18100
4:07	Loppukuona	4000
4:35	Kivi	16200
4:38	Kivi	20300
5:14	Kivi	18600
6:32	Kivi	17000
6:35	Kivi	18300
7:24	Murska	4600
8:22	Cu-romu	100
8:39	Anodiromu	7600
9:16	Anodiromu	4500
9:29	Anodiromu	5500

Taulukko 2. Koepanoksen 2 (Ylipuhallus, pitkä hapetusvaihe) konvertterin panostukset.

klo	Panosmateriaali	Määrä (kg)
1:42	Loppukuona	10100
5:17	Kivi	15300
5:20	Kivi	20900
6:40	Kivi	14000
6:45	Kivi	18900
6:54	Hiekka	2800
7:28	Kivi	20200
7:32	Kivi	15200
7:36	Hiekka	4800
9:24	Kivi	14800
9:59	Hiekka	2100
10:21	Murska	6100
10:46	Cu-romu	6900
11:18	Anodiromu	4200
11:33	Anodiromu	4800
12:06	Anodiromu	4400
12:30	Anodiromu	5100

Taulukko 3. Koepanoksen 3 (Ylipuhallus, normaali hapetusvaihe) konvertterin panostukset.

klo	Panosmateriaali	Määrä (kg)
3:07	Loppukuona	3000
3:33	Loppukuona	3800
4:00	Kivi	18300
4:33	Kivi	19100
5:16	Kivi	18100
5:19	Kivi	18700
6:23	Hiekka	4900
6:46	Kivi	19700
6:49	Kivi	17300
7:32	Kivi	18700
7:35	Kivi	17000
8:39	Kivi	17800
8:42	Kivi	17200
9:41	Kivi	17000
10:33	Murska	6100
11:08	Cu-romu	7600
11:32	Cu-romu	8100
12:07	Cu-romu	8000
12:33	Cu-romu	700
12:36	Cu-romu	2100
12:49	Anodiromu	6200

Taulukko 4. Koepanoksen 4 (Normaali puhallus, pitkä hapetusvaihe) konvertterin panostukset.

klo	Panosmateriaali	Määrä (kg)
0:13	Loppukuona	3300
1:52	Kivi	15100
2:24	Loppukuona	7000
3:02	Kivi	15100
3:05	Kivi	19900
3:55	Kivi	10600
3:59	Kivi	15000
5:17	Hiekka	4600
5:38	Kivi	20300
5:40	Kivi	19300
6:33	Kivi	19100
6:42	Hiekka	3800
6:46	Hiekka	1900
6:47	Kivi	19600
7:10	Hiekka	2700
7:59	Hiekka	4600
8:00	Kivi	18500
8:52	Hiekka	4400
9:02	Kivi	13000
9:04	Kivi	17400
11:00	Murska	8800
11:49	Anodiromu	4000
12:06	Anodiromu	3500
12:12	Anodiromu	2700
12:33	Anodiromu	2900
12:59	Anodiromu	2200
13:25	Anodiromu	2000



Taulukko 5. Koepanosten 5a ja 5b (Normaali puhallus, normaali hapetusvaihe) kon-  
vertterien panostukset. Koepisteen 5a panostukset vasemmalla ja 5b panostukset  
oikealla. Huom. Vasemmanpuoleisen taulukon konvertteriin tehtiin panostuksia  
sekä 30.1. että 31.1.

31.1.			5.2.		
klo	Panosmateriaali	Määrä (kg)	klo	Panosmateriaali	Määrä (kg)
18:53	Elektroniikkaromu	2100	1:36	Anodikuona	14100
18:55	Loppukuona	7100	3:39	Kivi	18500
19:38	Anodikuona	10600	4:22	Kivi	12600
20:54	Loppukuona	5500	4:26	Kivi	18900
22:25	Kivi	16000	5:21	Kivi	15800
23:38	Kivi	15800	5:25	Kivi	18600
23:41	Kivi	20700	6:36	Kivi	16200
0:41	Kivi	14600	6:39	Kivi	17100
0:44	Kivi	20700	7:06	Hiekka	3200
1:38	Kivi	21600	8:21	Murska	3300
1:40	Kivi	14300	9:25	Cu-romu	8300
2:57	Kivi	20500			
3:00	Kivi	16600			
4:05	Hiekka	3800			
4:17	Kivi	15400			
4:22	Kivi	21100			
4:42	Hiekka	4100			
5:09	Hiekka	2500			
6:08	Cu-romu	3000			
6:41	Murska	5000			
6:57	Anodiromu	5200			
7:23	Anodiromu	4100			
7:40	Anodiromu	5300			
8:40	Anodiromu	5100			

## LIITE 6. Koepisteiden anodiunien dataa

Taulukko 1. Koepanoksien anodiunien panostukset patojen kappalemääränä ja blisteritonneina, kaadetun kuonan määrä ja hapetuksen pituus.

Koepiste	Valu	Panostus			Kuonan	Hapetus	Valu- lämpö	Valu alkoi
	nro				veto	min	°C	pvm / klo
		Alkoi	Padat	Blister	t			
		pvm / klo	kpl	t				
1. Yli/Yli*	60	30.1.2019 10:05	4	97	27	60	1247	30.1.2019 13:12
2. Yli/Yli	63	31.1.2019 13:10	4	99	12,6	30		31.1.2019 1:29
3. Yli/Norm	58	29.1.2019 14:06	6	156	10,7			29.1.2019 22:51
4. Norm/Yli	65	1.2.2019 14:30	6	143	14,8	60		1.2.2019 20:27
5a. Norm/Norm	62	31.1.2019 9:20	5	125			1264	31.1.2019 12:46
5b. Norm/Norm	75	5.2.2019 10:37	3	78	11,1	25		5.2.2019 20:54